



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 35 30 063.9  
22 Anmeldetag: 22. 8. 85  
23 Offenlegungstag: 6. 3. 86

Behördenamt

DE 3530063 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31

24.08.84 JP P176400/84

71 Anmelder:

Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-ashigara,  
Kanagawa, JP

74 Vertreter:

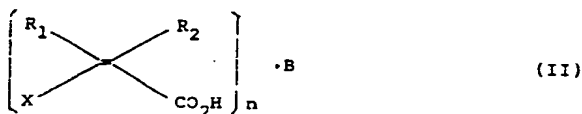
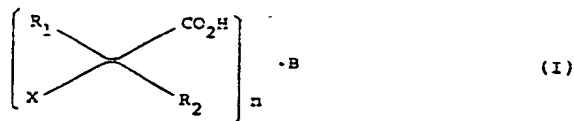
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal  
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,  
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;  
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Kinkeldey, U.,  
Dipl.-Biol. Dr.rer.nat.; Bott-Bodenhausen, M.,  
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:

Sato, Kozo; Yabuki, Yoshiharu; Hirai, Hiroyuki;  
Kawata, Ken, Minami-ashigara, Kanagawa, JP

54 Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material

Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material, das  
eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) enthält:



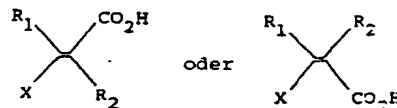
worin bedeuten:

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe,  
eine Cycloalkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Alkynyl-  
gruppe, eine Arylgruppe, eine Arylgruppe, eine heterocy-  
clische Gruppe, eine Carboxylgruppe oder ein Salz davon,  
ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Alkylsulfonyl-  
oder Arylsulfonylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Car-  
bamoylgruppe, eine Alkoxy-carbonyl- oder Aryloxy-carbonyl-  
gruppe, eine Di- oder Monoalkylphosphoryl- oder -aryl-  
phosphorylgruppe, eine Di- oder Monoalkylphosphinyl-  
oder -arylphosphinylgruppe, eine Alkylsulfinyl- oder Arylsul-  
finylgruppe, eine Acylgruppe, eine Aminogruppe, eine Acy-

laminogruppe, eine Acyloxygruppe oder eine Gruppe, wie  
sie durch X dargestellt wird;

X eine die Decarboxylierung beschleunigende Gruppe;  
oder worin jeweils zwei der Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und X miteinander  
kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes; und wor-  
in die durch R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und X dargestellten Gruppen durch einen  
Substituenten weiter substituiert sein können;

B eine organische Base; und  
n die Zahl 1, wenn B eine Monosäure-Base darstellt, oder die  
Zahl 2, wenn B eine Disäure-Base darstellt, mit der Maßgabe,  
daß dann, wenn



eine freie dibasische Säure ist, n 1/2 der jeweils obenge-  
nannten Zahlen darstellt.

Das wärmeentwickelbare lichtempfindliche Material, das  
einen Basenvorläufer der ...

DE 3530063 A1

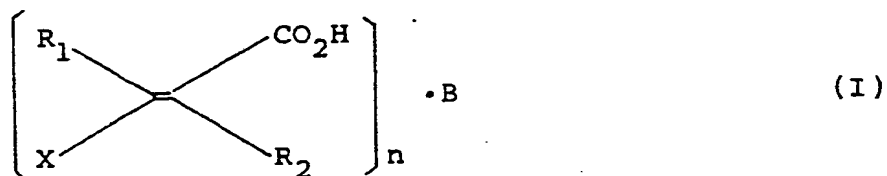
1

P a t e n t a n s p r ü c h e

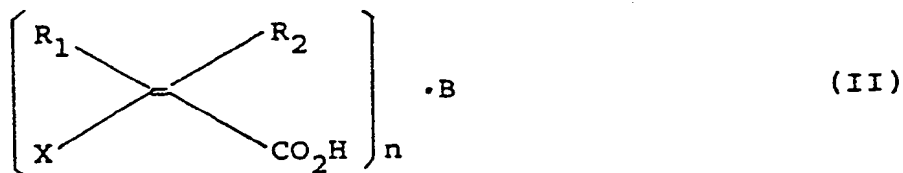
5

1. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material,  
dadurch gekennzeichnet, daß es eine  
Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) enthält:

10



15



worin bedeuten:

20

$R_1$  und  $R_2$  jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe,  
eine Cycloalkylgruppe, eine Alkenylgruppe,  
eine Alkynylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine  
Arylgruppe, eine heterocyclische Gruppe, eine  
Carboxylgruppe oder ein Salz davon, ein Halo-  
genatom, eine Cyanogruppe, eine Alkylsulfonyl-  
oder Arylsulfonylgruppe, eine Sulfamoylgruppe,  
eine Carbamoylgruppe, eine Alkoxycarbonyl-  
oder Aryloxycarbonylgruppe, eine Di- oder Mono-  
alkylphosphoryl- oder -arylphosphorylgruppe,  
eine Di- oder Monoalkylphosphinyl- oder -aryl-  
phosphinylgruppe, eine Alkylsulfinyl- oder  
Arylsulfinylgruppe, eine Acylgruppe, eine  
Aminogruppe, eine Acylaminogruppe, eine Acyl-  
oxygruppe oder eine Gruppe, wie sie durch X  
dargestellt wird;

35

ORIGINAL INSPECTED

1 X eine die Decarboxylierung beschleunigende Gruppe;

oder worin jeweils zwei der Reste  $R_1$ ,  $R_2$  und X miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes;  
5 und worin die durch  $R_1$ ,  $R_2$  und X dargestellten Gruppen durch einen Substituenten weiter substituiert sein können;

10 B eine organische Base; und

n die Zahl 1, wenn B eine Monosäure-Base darstellt, oder die Zahl 2, wenn B eine Disäure-Base darstellt, mit der Maßgabe, daß dann,  
15 wenn



20 eine freie dibasische Säure ist, n 1/2 der jeweils oben angegebenen Zahlen bedeutet.

2. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material  
25 nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_1$  und  $R_2$  jeweils ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkinyllgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe, eine Carboxylgruppe oder ein Salz davon, ein Halogenatom,  
30 eine Cyanogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylsulfonyl- oder Arylsulfonylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylsulfamoyl- oder

1 Arylsulfamoylgruppe, eine substituierte oder unsubstitu-  
 ierte Alkylcarbamoyl- oder Arylcarbamoylgruppe, eine  
 substituierte oder unsubstituierte Alkoxy-carbonyl- oder  
 Aryloxy-carbonylgruppe, eine substituierte oder unsub-  
 5 stituierte Di- oder Monoalkylphosphoryl- oder -aryl-  
 phosphorylgruppe, eine substituierte oder unsubstituier-  
 te Di- oder Monoalkylphosphinyl- oder -arylphosphinyl-  
 gruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-  
 sulfinyl- oder Arylsulfinylgruppe, eine substituierte  
 10 oder unsubstituierte Acylgruppe, eine substituierte  
 oder unsubstituierte Acylaminogruppe, eine Aminogruppe,  
 eine substituierte oder unsubstituierte Di- oder Mono-  
 alkylamino- oder -arylamino-Gruppe, eine substituierte  
 oder unsubstituierte Acyloxygruppe oder eine die De-  
 15 carboxylierung beschleunigende Gruppe bedeuten.

3. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material  
 nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
 daß  $R_1$  eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-  
 20 gruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine substitu-  
 ierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Koh-  
 lenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte  
 Aralkylgruppe mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen, eine Alke-  
 nylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkinyl-  
 25 gruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Cyanogruppe,  
 eine substituierte Carbamoylgruppe, eine substituierte  
 oder unsubstituierte Aminogruppe, eine Carboxylgruppe,  
 eine Alkylthiogruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxy-  
 gruppe, eine Acylaminogruppe oder eine Stickstoff enthal-  
 30 tende heterocyclische Gruppe bedeutet.

4. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material  
 nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_1$  eine  
 Phenylgruppe, eine TolyIgruppe oder eine p-Methoxy-  
 35 phenylgruppe bedeutet.

1 5. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material nach  
einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  
R<sub>2</sub> ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder un-  
substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffato-  
5 men, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe  
mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Cyanogruppe, ein  
Halogenatom, eine substituierte oder unsubstituierte  
Alkylsulfonyl- oder Arylsulfonylgruppe, eine substitu-  
10 ierte Sulfamoylgruppe, eine substituierte oder unsub-  
stituierte Alkylcarbamoyl- oder Arylcarbamoylgruppe,  
eine substituierte oder unsubstituierte Dialkylamino-  
oder Diarylaminogruppe, eine Alkylthiogruppe, eine  
Arylthiogruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe,  
eine Acylaminogruppe oder eine Stickstoff enthaltende  
15 heterocyclische Gruppe bedeutet.

6. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material  
nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß R<sub>2</sub> ein  
Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe,  
20 eine Phenylgruppe oder eine p-Chlorophenylgruppe bedeu-  
tet.

7. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material  
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch  
25 gekennzeichnet, daß ein Substituent für eine durch  
R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> dargestellte substituierte Gruppe ein  
Halogenatom, eine Alkoxygruppe, eine Alkylgruppe, eine  
Hydroxylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Acylgruppe,  
eine Acylaminogruppe, eine Acyloxygruppe, eine Nitro-  
30 gruppe oder eine Dialkylaminogruppe ist.

8. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material  
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch  
gekennzeichnet, daß X eine Gruppe darstellt, die von  
35 einer konjugierten Säure (HX) mit einem pKa-Wert von  
20 oder weniger abgeleitet ist.

1 9. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material  
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch  
gekennzeichnet, daß X eine Alkoxygruppe, eine Aryloxy-  
gruppe, eine Acylaminogruppe, eine Sulfonylaminogruppe,  
5 eine Imidogruppe, eine Acyloxygruppe, ein Halogen-  
atom, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe, eine  
Alkoxycarbonyloxygruppe, eine Aryloxycarbonyloxy-  
gruppe, eine Dialkylcarbamoxyloxygruppe oder eine Stick-  
stoff enthaltende heterocyclische Gruppe bedeutet.

10 10. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material  
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch  
gekennzeichnet, daß die durch X dargestellte Gruppe  
einen Substituenten aufweist, der ausgewählt wird aus  
15 einer Alkylgruppe, einer Alkoxygruppe, einer Hydroxyl-  
gruppe, einer Cyanogruppe, einer Acyloxygruppe, einer  
Acylgruppe, einer Acylaminogruppe, einem Halogenatom,  
einer Sulfonylgruppe oder einer Nitrogruppe.

20 11. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material  
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch  
gekennzeichnet, daß  $R_1$  und X oder  $R_2$  und X in der Formel  
(I) oder  $R_1$  und X in der Formel (II) miteinander ver-  
bunden sind unter Bildung eines Ringes.

25 12. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material  
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch  
gekennzeichnet, daß B eine organische Base mit einem  
pKa-Wert von 7 oder mehr, die 12 oder weniger Kohlen-  
stoffatome enthält, darstellt.

30 13. Wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material  
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch  
gekennzeichnet, daß B eine organische Base mit einem  
pKa-Wert von 10 oder mehr, die einen Siedepunkt von 150°C  
oder höher hat und wenig flüchtig ist, darstellt.

1

6.

A. GRÜNECKER, INGENIEUR  
DR. H. KINKELDEY, DR. ING.  
DR. W. STOCKMAIR, DR. ING., ARCHITECT  
DR. K. SCHUMANN, DR. ING.  
P. H. JAKOB, DR. ING.  
DR. G. BEZOLD, DR. ING.  
W. MEISTER, DR. ING.  
H. HILGERS, DR. ING.  
DR. H. MEYER-PLATH, DR. ING.  
DR. M. BOTT-BODENHAUSEN, DR. ING.  
DR. U. KINKELDEY, DR. ING.

LICENCE EN DROIT DE L'UNION DE GENÈVE

8000 MUNICHEN 22  
MAXIMILIANSSTRASSE 3P

P 19 760

5 Fuji Photo Film Co. Ltd.

NO. 210, Nakanuma

Minami Ashigara-Shi

Kanagawa

10

JAPAN

15

Wärmeentwickelbares lichtempfindliches  
Material

---

20 Die Erfindung betrifft ein wärmeentwickelbares licht-  
empfindliches Material, das einen Basenvorläufer enthält.

Wärmeentwickelbaren lichtempfindlichen Materialien wer-  
den häufig Basen oder Basenvorläufer einverleibt, um die  
25 Entwicklung beim Erhitzen zu beschleunigen. Im Hinblick  
auf die Haltbarkeit bzw. Lagerbeständigkeit der licht-  
empfindlichen Materialien ist es bevorzugt, Basenvorläu-  
fer zu verwenden, die bei der Wärmezersetzung basische Substan-  
zen freisetzen.

30

Beispiele für typische Basenvorläufer sind in der GB-PS  
998 949 beschrieben. Ein bevorzugter Basenvorläufer  
ist ein Salz einer Carbonsäure und einer organischen  
Base und zu Beispielen für geeignete Carbonsäuren ge-  
35 hören Trichloroessigsäure und Trifluoroessigsäure, und  
zu Beispielen für geeignete Basen gehören Guanidin,  
Piperidin, Morpholin, p-Toluidin und 2-Picolin und dgl.

- 1 Das in der US-PS 3 220 846 beschriebene Guanidin-tri-chloroacetat ist besonders bevorzugt. Außerdem werden Aldonsäureamide, wie sie in der japanischen OPI-Patentanmeldung 22 625/75 beschrieben sind (die hier verwendete
- 5 Abkürzung "OPI" steht für eine "publizierte ungeprüfte japanische Patentanmeldung") bevorzugt verwendet, weil sie sich bei einer hohen Temperatur zersetzen unter Bildung von Basen.
- 10 Wenn diese bekannten Basenvorläufer verwendet werden, treten jedoch häufig die folgenden Probleme auf. Insbesondere ist eine verhältnismäßig lange Zeitspanne zur Erzeugung von Bildern erforderlich und es entsteht ein hoher Schleierwert. Außerdem haben sie den Nachteil,
- 15 daß sie empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit sind und zur Zersetzung neigen; als Folge davon ändern sich die photographischen Eigenschaften der lichtempfindlichen Materialien und die Haltbarkeit bzw. Lagerbeständigkeit der lichtempfindlichen Materialien nimmt stark ab.
- 20 Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material zur Verfügung zu stellen, das einen Basenvorläufer enthält, das innerhalb eines kurzen Zeitraums ein Bild mit einer hohen
- 25 Dichte liefern kann und eine gute Haltbarkeit bzw. Lagerbeständigkeit aufweist.

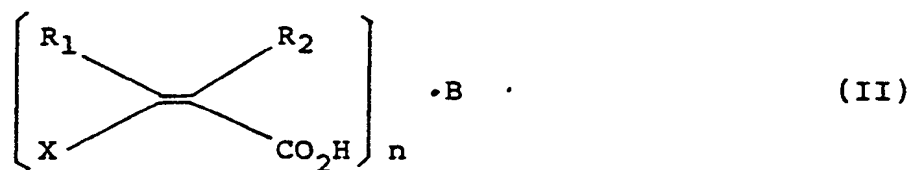
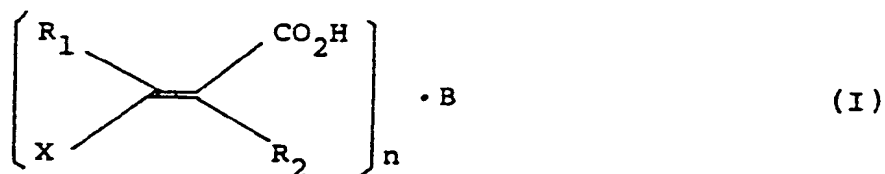
30 Diese und andere Ziele, Merkmale und Vorteile der Erfindung gehen aus der nachfolgenden detaillierten Beschreibung und den weiter unten folgenden Beispielen hervor.

Die obengenannten Ziele werden erfindungsgemäß erreicht mit einem wärmeentwickelbaren lichtempfindlichen Material, das eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II)

35 enthält:



-2- 8.



worin bedeuten:

$R_1$  und  $R_2$  jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Alkynylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Arylgruppe, eine heterocyclische Gruppe, eine Carboxylgruppe oder ein Salz davon, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Alkylsulfonyl- oder Arylsulfonylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Alkoxycarbonyl- oder Aryloxycarbonylgruppe, eine Di- oder Monoalkylphosphoryl- oder -arylphosphorylgruppe, eine Di- oder Monoalkylphosphinyl- oder -arylphosphinylgruppe, eine Alkylsulfinyl- oder Arylsulfinylgruppe, eine Acylgruppe, eine Aminogruppe, eine Acylaminogruppe, eine Acyloxygruppe oder eine Gruppe, wie sie durch X dargestellt wird;

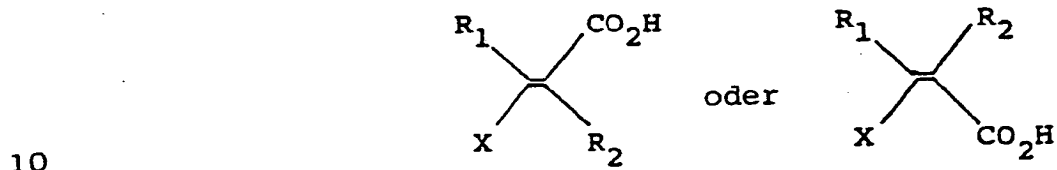
X eine die Decarboxylierung beschleunigende Gruppe;

oder worin jeweils zwei der Reste  $R_1$ ,  $R_2$  und X miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes; und worin die durch  $R_1$ ,  $R_2$  und X dargestellten Gruppen durch einen Substituenten weiter substituiert sein können;

-4- 9.

1 B eine organische Base; und

n die Zahl 1, wenn B eine Monosäure-Base dar-  
stellt, oder die Zahl 2, wenn B eine Disäure-  
Base darstellt, mit der Maßgabe, daß dann,  
5 wenn



eine freie dibasische Säure darstellt, n 1/2  
der jeweils oben angegebenen Zahlen darstellt.

15 Das erfindungsgemäße wärmeentwickelbare lichtempfindli-  
che Material ist dadurch charakterisiert, daß es die  
durch die oben angegebene Formel (I) oder (II) darge-  
stellte Verbindung als Basenvorläufer enthält.

20 Der erfindungsgemäß verwendete, durch die Formel (I)  
oder (II) dargestellte Basenvorläufer wird nachstehend  
näher beschrieben.

In der Formel (I) oder (II) bedeuten  $R_1$  und  $R_2$  jeweils  
25 ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsub-  
stituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsub-  
stituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder  
unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder  
unsubstituierte Alkynylgruppe, eine substituierte oder  
30 unsubstituierte Aralkylgruppe, eine substituierte  
oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte  
oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe, eine Carb-  
oxylgruppe oder ein Salz davon, ein Halogenatom, eine  
Cyanogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte  
35 Alkylsulfonyl- oder Arylsulfonylgruppe, eine substitu-  
ierte oder unsubstituierte Alkylsulfamoyl- oder Aryl-  
sulfamoylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte

- 1 Alkylcarbamoyl- oder Arylcarbamoylgruppe, eine substitu-  
ierte oder unsubstituierte Alkoxy-carbonyl- oder Aryl-  
oxy-carbonylgruppe, eine substituierte oder unsubstitu-  
ierte Di- oder Mono-alkylphosphoryl- oder -arylphospho-  
5 rylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte  
Di- oder Mono-alkylphosphinyl- oder -arylphosphinylgruppe,  
eine substituierte oder unsubstituierte Alkylsulfinyl-  
oder Arylsulfinylgruppe, eine substituierte oder unsub-  
stituierte Acylgruppe, eine substituierte oder unsub-  
10 stituierte Acylaminogruppe, eine Aminogruppe, eine sub-  
stituierte oder unsubstituierte Di- oder Mono-alkyl-  
amino- oder -arylaminogruppe, eine substituierte oder  
unsubstituierte Acyloxygruppe oder eine Gruppe, wie sie  
durch X dargestellt wird.
- 15 Bevorzugt sind für  $R_1$  eine substituierte oder unsub-  
stituierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,  
beispielsweise eine Butylgruppe, eine Hexylgruppe, eine  
Octylgruppe und dgl.; eine substituierte oder unsub-  
20 stituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,  
beispielsweise eine Phenylgruppe, eine Tolygruppe,  
eine p-Chlorophenylgruppe, eine p-Methoxyphenylgruppe  
und dgl.; eine substituierte oder unsubstituierte  
Aralkylgruppe mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen, z.B. eine  
25 Benzylgruppe, eine  $\beta$ -Phenethylgruppe, eine  $\alpha$ -Methyl-  
benzylgruppe und dgl.; eine Alkenylgruppe mit 2 bis 8  
Kohlenstoffatomen, z.B. eine Crotylgruppe, eine Styryl-  
gruppe und dgl.; eine Alkynylgruppe mit 2 bis 8 Kohlen-  
stoffatomen, z.B. eine Ethinylgruppe, eine Phenylethinyl-  
30 gruppe und dgl.; eine Cyanogruppe; eine substituierte  
Carbamoylgruppe, z.B. eine Dimethylcarbamoylgruppe,  
eine Diethylcarbamoylgruppe, eine Morpholinocarbamoylgruppe  
und dgl.; eine substituierte oder unsubstituierte Amino-  
gruppe, z.B. eine Diethylaminogruppe, eine Piperidino-  
35 gruppe, eine N-Methylanilinogruppe und dgl.; eine Carb-  
oxylgruppe; und als eine durch X dargestellte Gruppe  
eine Alkylthiogruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxy-

-6. 11.

- 1 gruppe, eine Acylaminogruppe und eine Stickstoff enthaltende heterocyclische Gruppe und dgl.

- 5 Unter diesen Gruppen sind eine Phenylgruppe, eine Tolygruppe und eine p-Methoxyphenylgruppe und dgl. besonders bevorzugt.

- 10 Andererseits sind bevorzugt für  $R_2$  ein Wasserstoffatom, die oben angegebene substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen; die oben angegebene substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen; eine Cyanogruppe; ein Halogenatom, z.B. ein Chloratom, ein Bromatom, ein Jodatom und dgl.; eine substituierte oder unsubstituierte Alkylsulfonyl- oder Arylsulfonylgruppe, beispielsweise eine Methansulfonylgruppe, eine Benzolsulfonylgruppe, eine Toluolsulfonylgruppe und dgl.; eine substituierte Sulfamoylgruppe, z.B. eine Dimethylsulfamoylgruppe, eine Diethylsulfamoylgruppe, eine Morpholinosulfonylgruppe und dgl.; die oben angegebene substituierte Carbamoylgruppe; die oben angegebene Dialkylaminogruppe; die oben angegebene Diarylaminogruppe; und als Gruppe, die durch X dargestellt wird, eine Alkylthiogruppe; eine Arylthiogruppe; eine Alkoxygruppe; eine Aryloxygruppe; eine Acylaminogruppe; und eine Stickstoff enthaltende heterocyclische Gruppe und dgl.

- 30 Unter diesen Gruppen sind ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Phenylgruppe und eine p-Chlorophenylgruppe und dgl. besonders bevorzugt.

- 35 Zu Beispielen für andere Substituenten, die in den durch  $R_1$  oder  $R_2$  dargestellten Gruppen vorhanden sein können, gehören ein Halogenatom, eine Alkoxygruppe, eine Alkylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Acylgruppe, eine Acylaminogruppe, eine Acyloxygruppe, eine Nitrogruppe und eine Dialkylaminogruppe und dgl.

1 Die durch X dargestellte, die Decarboxylierung beschleunigende Gruppe ist eine Gruppe, die eine Decarboxylierungsreaktion der  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe durch Erhitzen beschleunigen kann.

5

Als Gruppe, welche die Decarboxylierung beschleunigen kann, wird in der Regel eine abspaltbare Gruppe verwendet. Die abspaltbare Gruppe ist eine Gruppe, die gleichzeitig mit der Decarboxylierung durch Erhitzen freigesetzt werden kann.

10

Für X ist eine Gruppe bevorzugt, die von einer konjugierten Säure (HX) mit einem  $\text{pK}_a$ -Wert von 20 oder weniger, insbesondere mit einem  $\text{pK}_a$ -Wert von 2 bis 18, abgeleitet ist. Außerdem ist eine Gruppe mit einem L-Wert nach Swain, der ein Indikator für die Freisetzbarkeit ist, wie in E.R. Thornton, "Solvolysis Mechanism", Seite 165, Ronald Press Co., New York (1964), beschrieben, von -7 oder mehr bevorzugt.

20

Zu spezifischen Beispielen für bevorzugte aufspaltbare Gruppen gehören eine Alkoxygruppe oder eine Aryloxygruppe, beispielsweise eine Phenoxygruppe, eine 2,4-Dichlorophenoxygruppe, eine p-Cyanophenoxygruppe und dgl., eine Acylaminogruppe, z.B. eine Trifluoroacetylaminogruppe, eine Heptafluorobutyroylaminogruppe und dgl., eine Sulfonylaminogruppe, z.B. eine Methansulfonylaminogruppe, eine Benzolsulfonylaminogruppe, eine p-Chlorophenylsulfonylaminogruppe und dgl., eine Imidogruppe, z.B. eine Succinimidogruppe, eine Hydantoinylgruppe, eine Phthalimidogruppe und dgl., eine Acyloxygruppe, z.B. eine Acetoxygruppe, eine Benzoyloxygruppe, eine p-Chlorobenzoyloxygruppe und dgl., ein Halogenatom, z.B. ein Chloratom, ein Bromatom, ein Jodatom und dgl., eine Alkylthiogruppe oder eine Arylthiogruppe, z.B. eine Phenylthiogruppe, eine 1-Naphthylthiogruppe, eine 2-Naphthylthiogruppe und dgl., eine Alkoxycarbonyloxy-

30

35

-8- 13.

- 1 gruppe oder eine Aryloxycarbonyloxygruppe, z.B. eine Ethoxycarbonyloxygruppe, eine Phenoxycarbonyloxygruppe und dgl., eine Dialkylcarbamoxyloxygruppe, z.B. eine Diethylcarbamoxyloxygruppe, eine Morpholinocarbonyloxygruppe und dgl., und eine Stickstoff enthaltende heterocyclische Gruppe, z.B. eine 1-Pyrazolylgruppe, eine 1-Imidazolylgruppe, eine 1-Benzimidazolylgruppe, eine 1-Benzotriazolylgruppe und dgl.
- 10 Bevorzugte Beispiele für X sind ferner abspaltbare Gruppen von 2-Äquivalent-Kupplern, die in einem konventionellen photographischen System brauchbar sind. Zu Beispielen für solche abspaltbaren Gruppen gehören eine 3,5-Dimethyl-1-pyrazolylgruppe, eine Benzylethoxyhydantoinylgruppe, eine Dodecylsuccinimidogruppe und eine 1-Pyridiniumgruppe und dgl.

- 20 In diesen Fällen wird X gleichzeitig mit der Decarboxylierung durch Erhitzen freigesetzt und bildet HX (oder  $X^-$ ). Wenn das auf diese Weise gebildete HX einen photographischen Effekt aufweist, sind die eine solche Gruppe enthaltenden Basenvorläufer erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

- 25 Zu bevorzugten Beispielen für HX gehören Sulfonamide, Imide und Stickstoff enthaltende heterocyclische Verbindungen.

- 30 Wenn andererseits X nicht freigesetzt wird, sondern nur die Decarboxylierungsreaktion beschleunigt, wird die Wirksamkeit des erfindungsgemäß verwendeten Basenvorläufers überhaupt nicht in nachteiliger Weise beeinflusst.

- 35 Bei einer solchen die Decarboxylierung beschleunigenden Gruppe handelt es sich allgemein um eine Gruppe, die von einer konjugierten Säure mit einem pKa-Wert von 15 oder mehr abgeleitet ist. Zu spezifischen Beispielen

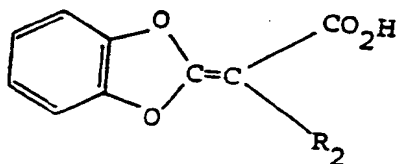
-8- 14.

- 1 für diese Gruppe gehören eine Ethoxygruppe, eine tert.-  
Butoxygruppe, eine Acetylaminogruppe und eine Benzoyl-  
aminogruppe und dgl.
- 5 Darüber hinaus kann die durch X dargestellte Gruppe außer-  
dem einen Substituenten aufweisen. Zu Beispielen für  
solche Substituenten gehören eine Alkylgruppe, eine Alkoxy-  
gruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Cyanogruppe, eine  
Acyloxygruppe, eine Acylgruppe, eine Acylaminogruppe,  
10 ein Halogenatom, eine Sulfonylgruppe und eine Nitro-  
gruppe und dgl.

Außerdem können  $R_1$  und X oder  $R_2$  und X in der Formel (I)  
oder  $R_1$  und X in der Formel (II) miteinander verbunden  
15 sein unter Bildung eines Ringes.

Nachstehend sind bevorzugte Beispiele für Verbindungen  
mit einem solchen Ring angegeben:

20



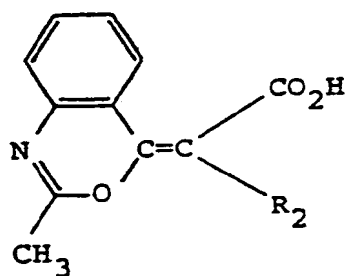
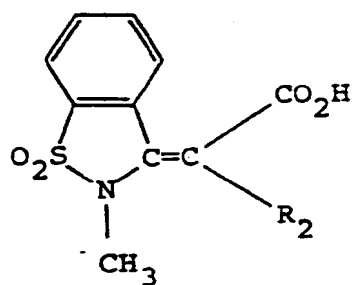
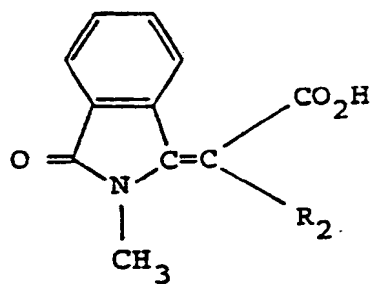
25

30

35

3530063

-10- 15.





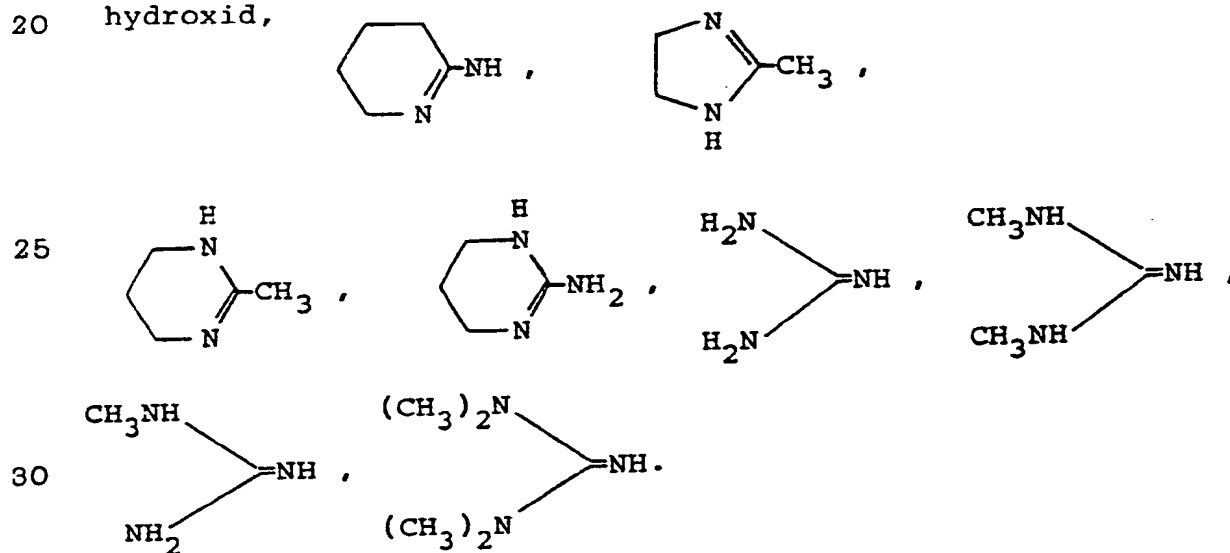
-16.

- 1 Es ist nicht bevorzugt, daß  $R_1$  und  $R_2$  miteinander verbunden sind.

5 Unter den durch B dargestellten organischen Basen sind diejenigen mit einem pKa-Wert von 7 oder mehr, die 12 oder weniger Kohlenstoffatome enthalten, vorteilhaft und diejenigen mit einem pKa-Wert von 10 oder mehr und mit einem Siedepunkt von 150°C oder höher, die wenig flüchtig sind, sind bevorzugt. Zu Beispielen für besonders bevorzugte organische Basen gehören acyclische Guanidine, cyclische Guanidine, acyclische Amidine, cyclische Amidine, Tetraalkylammoniumhydroxide und dgl.

15 Zu spezifischen Beispielen für bevorzugte organische Basen für B gehören die folgenden:

Piperidin, Piperazin, Ethylendiamin, N,N'-Dimethylethylen-  
diamin, Acetoamidin, Diazabicyclononen, Diazabicyclo-  
undecen, Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraethylammonium-  
hydroxid,

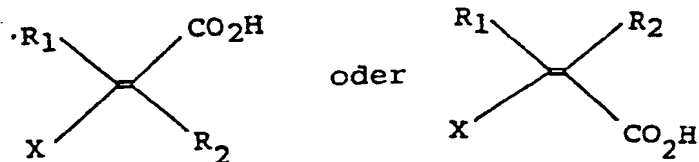


n steht für die Zahl 1, wenn B eine Monosäure-Base dar-  
stellt, oder für die Zahl 2, wenn B eine Disäure-Base  
35 darstellt, mit der Maßgabe, daß dann, wenn

-12-  
17.

1

5



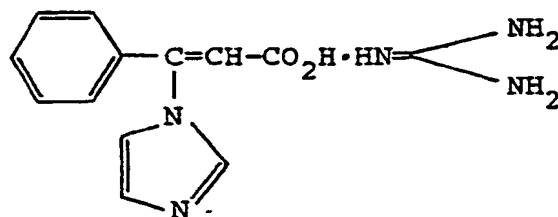
eine freie dibasische Säure ist, n 1/2 der jeweils oben angegebenen Zahlen darstellt.

10

Nachstehend sind spezifische Beispiele für die Basenvorläufer, die erfindungsgemäß bevorzugt verwendet werden können, angegeben, die Erfindung ist jedoch keineswegs darauf beschränkt.

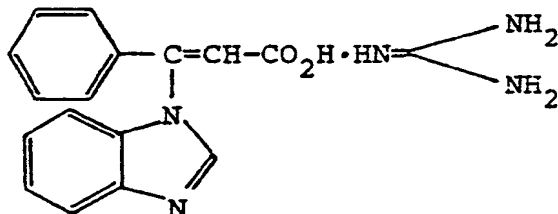
15

(1)



20

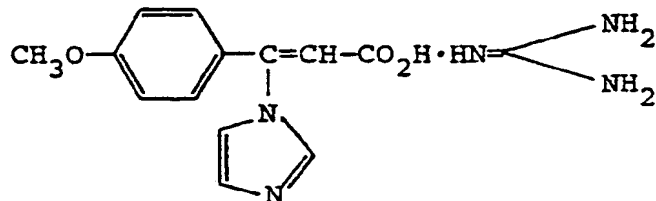
(2)



25

30

(3)

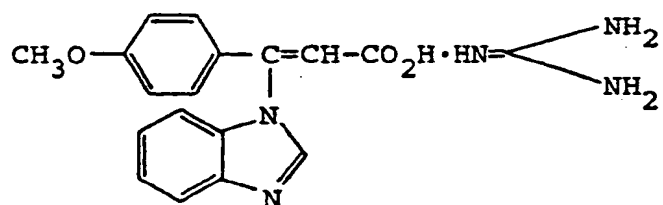


35

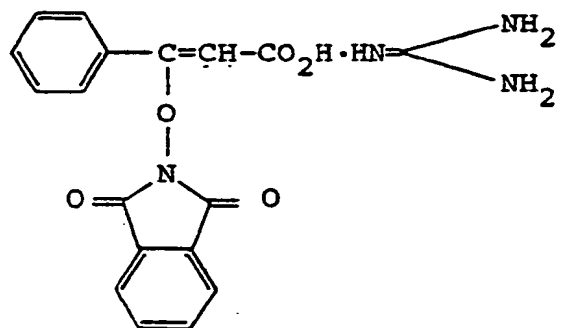
-17-  
18.

3530063

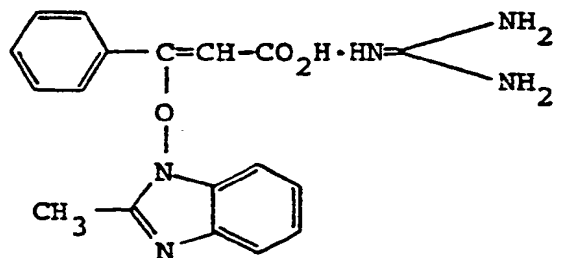
(4)



(5)



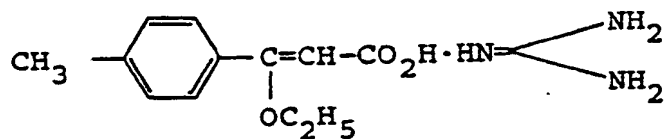
(6)



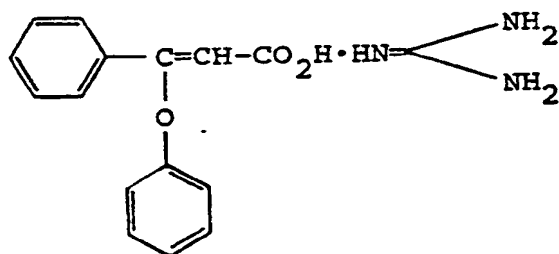
3530063

- 19 -

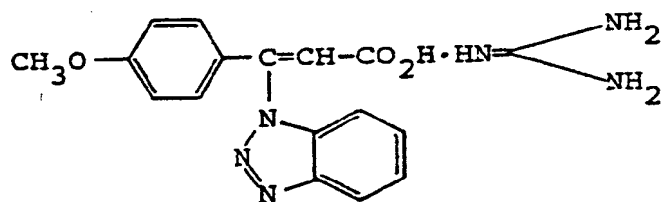
(7)



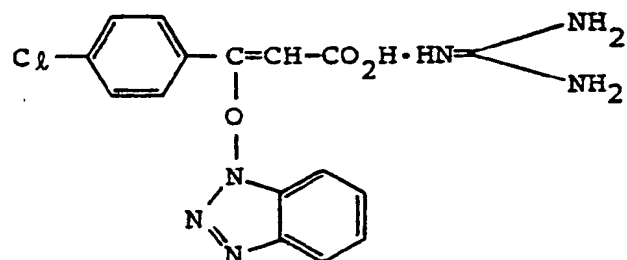
(8)



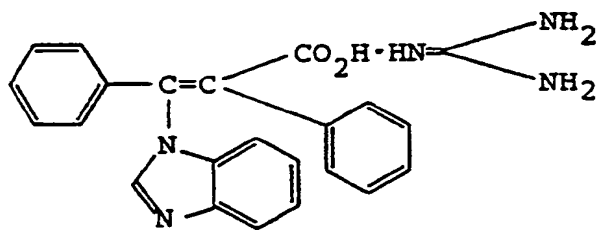
(9)



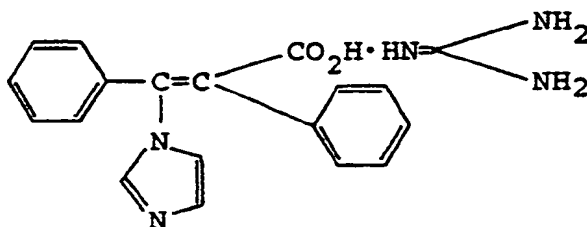
(10)



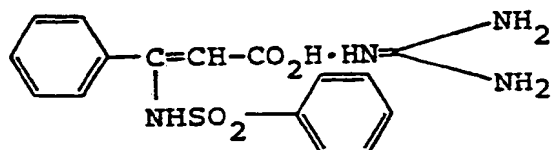
(11)



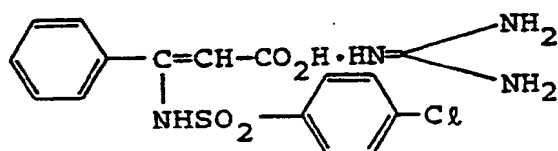
(12)



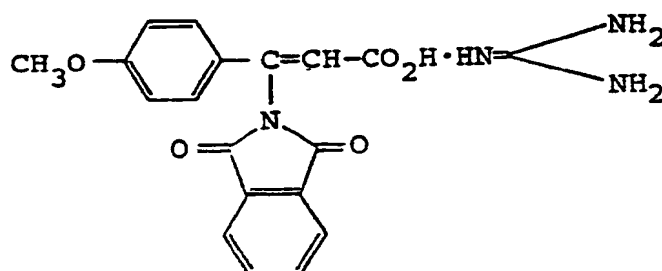
(13)



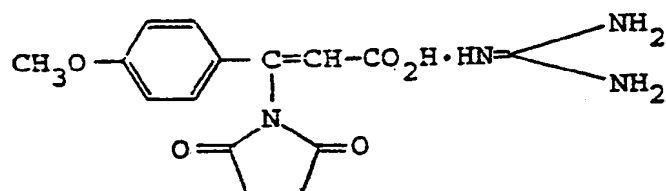
(14)



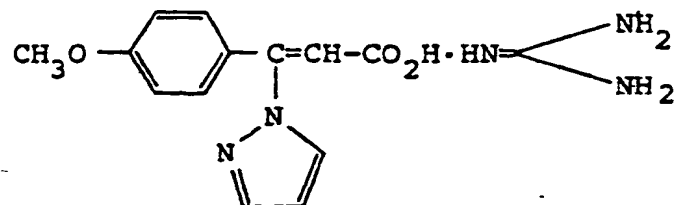
(15)



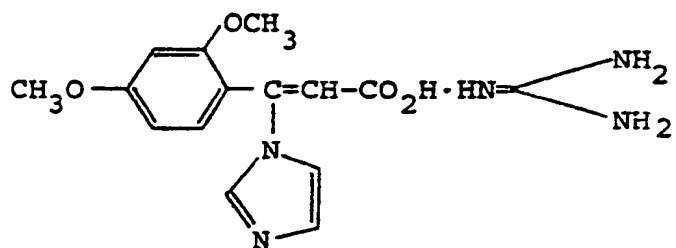
(16)



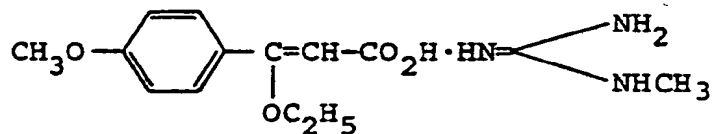
(17)



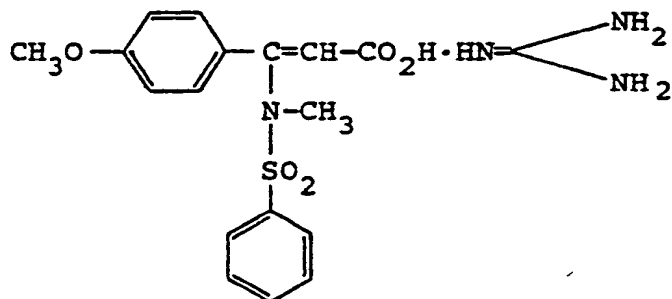
(18)



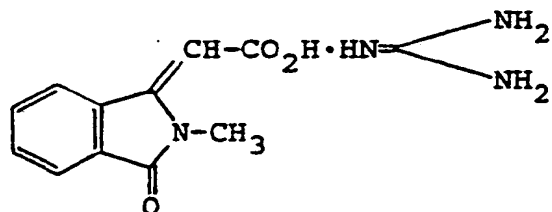
(19)



(20)

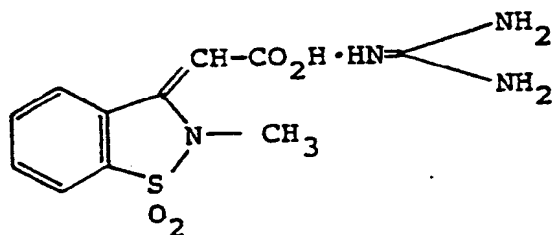


(21)

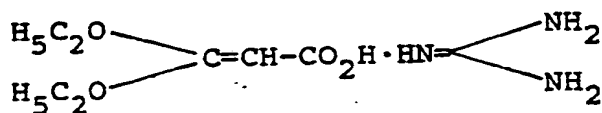


3530063

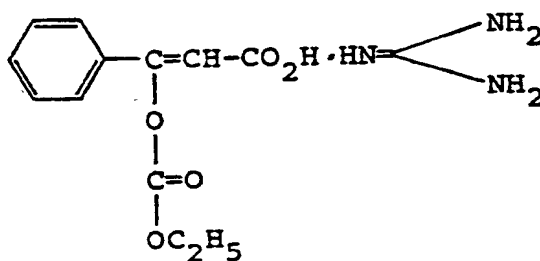
(22)



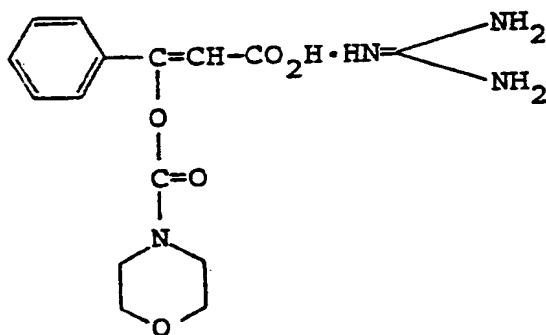
(23)



(24)



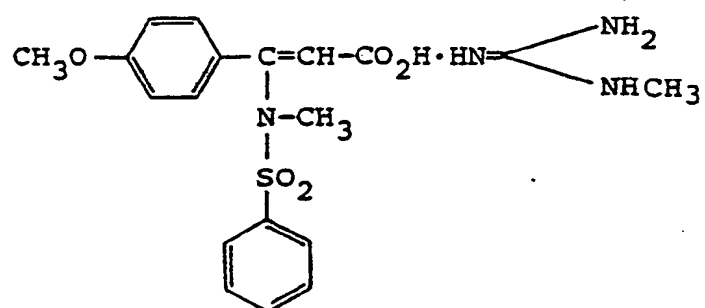
(25)



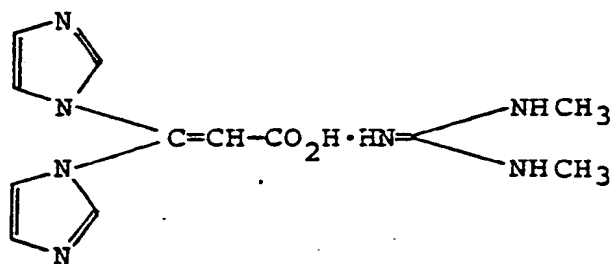


-15  
24.

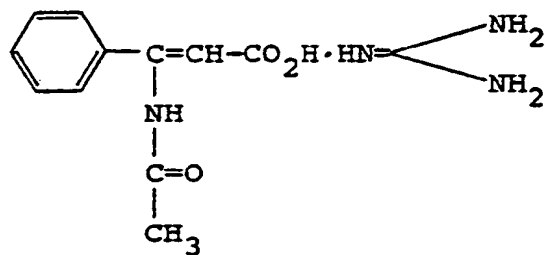
(26)



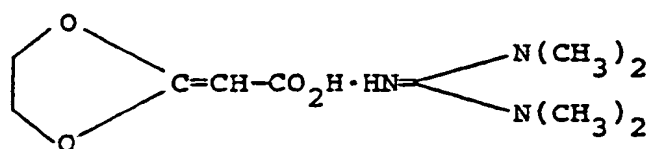
(27)



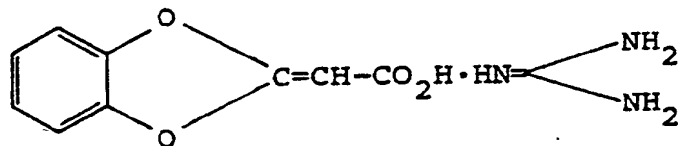
(28)



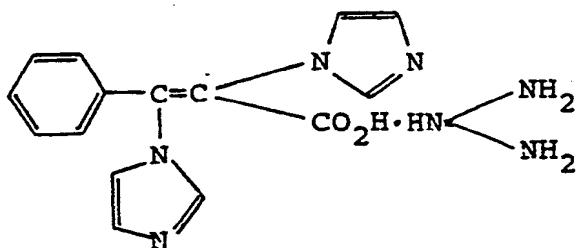
(29)



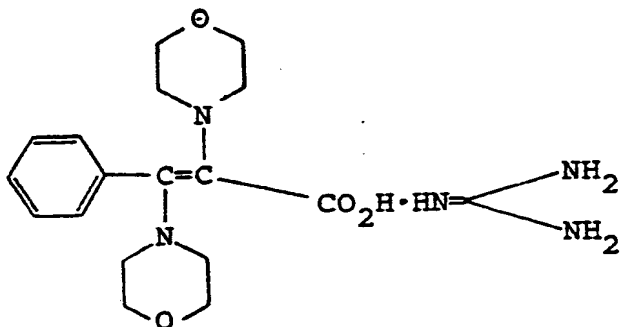
(30)



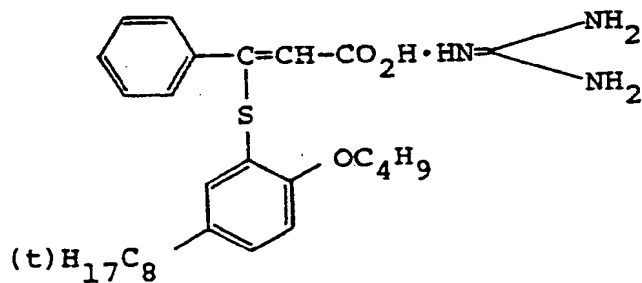
(31)



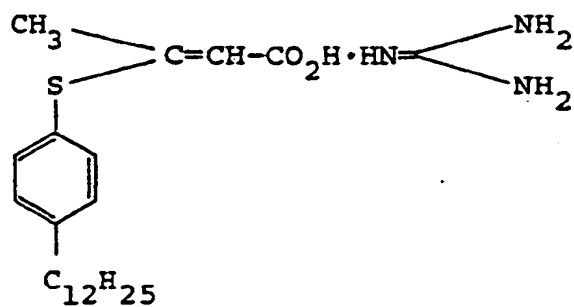
(32)



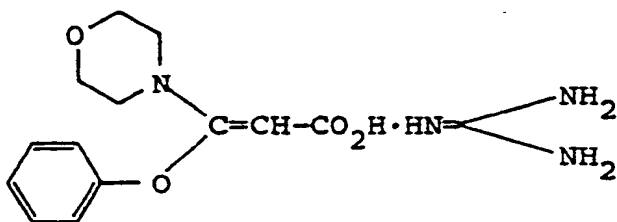
(33)



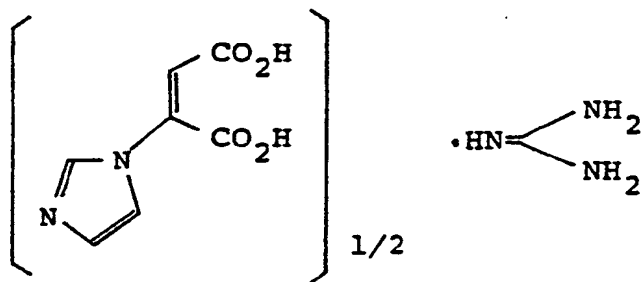
(34)



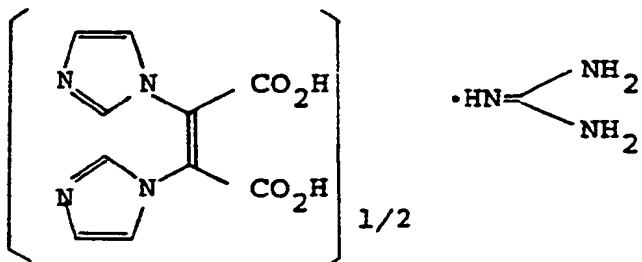
(35)



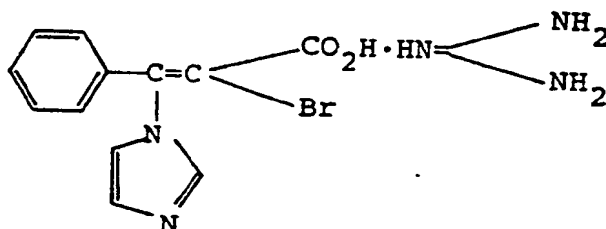
(36)



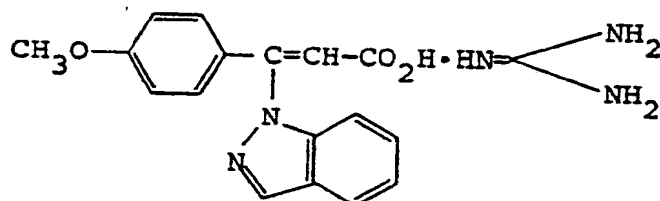
(37)



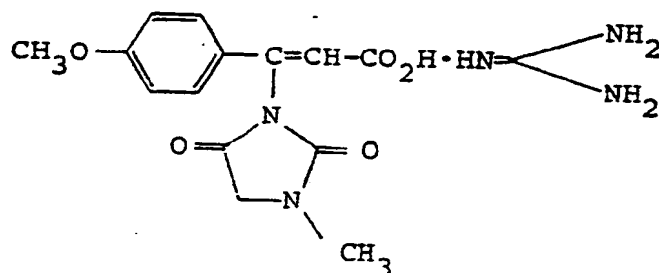
(38)



(39)



(40)



- Der erfindungsgemäß verwendete Basenvorläufer kann nach verschiedenen Verfahren synthetisiert werden. Insbesondere kann er leicht synthetisiert werden durch:
- (A) Addition eines nukleophilen Reagens an die  $\beta$ -Position eines Acetylen-carbonsäureesterderivats;
  - (B) Additionsfreisetzung eines nukleophilen Reagens an der  $\beta$ -Position eines  $\beta$ -Halogenacrylsäureesterderivats; oder (C) Reaktion eines  $\alpha, \beta$ -Dihalogenpropionsäure-

1 derivats mit einem nukleophilen Reagens.

Die durch die vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltenen Basenvorläufer sind im allgemeinen cis-trans-  
5 Isomere, d.h. diejenigen, die durch Gemische der obengenannten Formeln (I) und (II) jeweils dargestellt sind.

Nachstehend wird ein Verfahren zur Synthese des erfindungsgemäß verwendeten Basenvorläufers unter Bezugnahme  
10 auf ein spezifisches Beispiel beschrieben.

#### Synthesebeispiel

##### Synthese des Basenvorläufers (1)

Phenylpropiolsäure wurde nach dem in "J.Chem.Soc.", Band  
15 83, Seite 1154, beschriebenen Verfahren synthetisiert.

Zu einer Mischung von 42 g Phenylpropiolsäure und 50 ml Methylenchlorid wurden 42 ml Thionylchlorid zugegeben und die Mischung wurde durch Erhitzen auf einem Wasserbad  
20 mild unter Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurden das Lösungsmittel und überschüssiges Thionylchlorid unter vermindertem Druck abdestilliert. Die dabei erhaltene blaßgelbe Flüssigkeit wurde vorsichtig zu 300 ml Methanol unter Kühlen mit Eis zugegeben.  
25 Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei man 44,5 g fast reines Methylphenylpropiolat erhielt.

30 Eine Mischung von 28 g des auf diese Weise erhaltenen Methylphenylpropiolats, 35,7 g Imidazol und 60 ml trockenem Acetonitril wurde durch 3-stündiges Erhitzen unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Acetonitril  
35 unter vermindertem Druck abdestilliert und zu dem Rückstand wurden 300 ml Wasser und 200 ml Ethylacetat zugegeben. Die Mischung wurde gründlich geschüttelt und

1 die organische Schicht wurde abgetrennt, mit Wasser ge-  
waschen und getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter  
vermindertem Druck abdestilliert und der dabei erhal-  
tene Rückstand wurde durch Silicagelchromatographie ge-  
5 reinigt, wobei man 34,2 g des Addukts (ein Gemisch der  
cis- und trans-Formen) in Form einer farblosen visko-  
sen Flüssigkeit erhielt.

Das auf diese Weise erhaltene Addukt wurde in 50 ml  
10 Methanol gelöst und die erhaltene Lösung wurde vorsich-  
tig zu 500 ml einer wäßrigen 1 n Natriumhydroxidlösung  
unter Kühlen mit Eis zugegeben. Die Mischung wurde bei  
5 bis 10°C gerührt, bis sie zu einer einheitlichen  
Lösung wurde. Dann wurde die Lösung weitere 1 h lang  
15 bei 5 bis 10°C gerührt und mit kalter verdünnter Chlorwas-  
serstoffsäure unter Kühlen mit Eis bis auf pH 5 bis 6 neu-  
tralisiert. Das isolierte blaßgelbe Öl kristallisierte  
langsam aus. Die auf diese Weise erhaltenen Kristalle  
wurden durch Filtrieren abgetrennt, mit Wasser gewaschen  
20 und an der Luft getrocknet, wobei man 24 g  $\beta$ -(1-  
Imidazolyl)zimtsäure (ein Gemisch der cis- und trans-  
Formen) erhielt.

21,4 g der so erhaltenen  $\beta$ -(1-Imidazolyl)zimtsäure wurden  
25 in 100 ml Methanol gelöst und zu der Lösung wurde in  
kleinen Portionen eine Lösung zugegeben, die 9,0 g  
Guanidincarbonat, gelöst in 50 ml Wasser, enthielt. Nach  
1-stündigem Rühren der Mischung bei Raumtemperatur  
wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei  
30 50°C oder weniger abdestilliert, wobei man 27,4 g des  
Basenvorläufers (1) in Form einer farblosen viskosen  
Flüssigkeit erhielt.

Andere Basenvorläufer können analog zu dem vorstehend  
35 beschriebenen Verfahren synthetisiert werden.

Der erfindungsgemäß verwendete Basenvorläufer ist ins-

1 besondere wirksam, wenn er zusammen mit einer spektral  
sensibilisierten lichtempfindlichen Silberhalogenid-  
emulsion verwendet wird und in diesem Falle ist der  
Grad der Erhöhung der Bilddichte besonders groß.

5

Die spektrale Sensibilisierung der Silberhalogenidemul-  
sionen kann durchgeführt werden unter Verwendung von  
Methinfarbstoffen oder anderen Farbstoffen. Zu geeigne-  
ten Farbstoffen, die verwendet werden können, gehören  
10 Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, komplexe Cyanin-  
farbstoffe, komplexe Merocyaninfarbstoffe, holopolare  
Cyaninfarbstoffe, Hemicyaninfarbstoffe, Styrylfarbstof-  
fe und Hemioxonolfarbstoffe. Unter diesen Farbstoffen  
sind die Cyaninfarbstoffe, die Merocyaninfarbstoffe und  
15 die komplexen Merocyaninfarbstoffe besonders geeignet.  
Irgendein üblicherweise für Cyaninfarbstoffe verwendeter  
Kern bzw. Ring, wie z.B. ein basischer heterocyclischer  
Kern bzw. Ring, ist anwendbar auf die erfindungsgemäß  
verwendbaren Farbstoffe, wie z.B. ein Pyrrolin-, Oxazol-  
20 lin-, Thiazolin-, Pyrrol-, Oxazol-, Thiazol-, Selenazol-,  
Imidazol-, Tetrazol- oder Pyridinkern bzw. -ring. Außer-  
dem können auch Kerne bzw. Ringe, die gebildet werden  
durch Kondensieren von alicyclischen Kohlenwasserstoff-  
ringen mit diesen Kernen bzw. Ringen, und Kerne bzw.  
25 Ringe, die gebildet werden durch Kondensieren von aroma-  
tischen Kohlenwasserstoffringen mit diesen Kernen bzw.  
Ringen, beispielsweise ein Indolenin-, Benzindolenin-,  
Indol-, Benzoxazol-, Naphthoxazol-, Benzothiazol-,  
Naphthothiazol-, Benzoselenazol-, Benzimidazol- oder  
30 Chinolinkern bzw. -ring ebenfalls verwendet werden. Die  
Kohlenstoffatome dieser Kerne bzw. Ringe können substitu-  
iert sein.

In Merocyaninfarbstoffen und komplexen Merocyaninfarb-  
35 stoffen können zu Kernen bzw. Ringen mit einer Keto-  
methylenstruktur gehören 5- oder 6-gliedrige heterocycli-  
sche Kerne bzw. Ringe, wie z.B. ein Pyrazolin-5-on-,

1 Thiohydantoin-, 2-Thiooxazolidin-2,4-dion-, Thiazolidin-  
2,4-dion-, Rhodanin- oder Thiobarbitursäurekern bzw.  
-ring.

5 Diese Sensibilisierungsfarbstoffe können einzeln ver-  
wendet werden, sie können aber auch in Form einer Kombina-  
tion davon verwendet werden. Eine Kombination von Sensi-  
bilisierungsfarbstoffen wird häufig verwendet, insbe-  
sondere zum Zwecke der Supersensibilisierung.

10 Zu geeigneten Sensibilisierungsfarbstoffen gehören dieje-  
nigen, wie sie in der DE-PS 929 080, in den US-PS  
2 493 748, 2 503 776, 2 519 001, 2 912 329, 3 656 959,  
3 672 897, 3 694 217, 4 025 349 und 4 046 572, in der  
15 GB-PS 1 242 588 und in den japanischen Patentpublikationen  
14030/69 und 24844/77 beschrieben sind.

Eine geeignete Menge des Sensibilisierungsfarbstoffes,  
die verwendet werden soll, beträgt etwa 0,001 bis etwa 20 g,  
20 vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 2 g pro 100 g des in der  
Emulsion enthaltenen Silbers.

Die verwendete Menge des erfindungsgemäß eingesetzten  
Basenvorläufers kann innerhalb eines breiten Bereiches  
25 variieren. Zweckmäßig wird er in einer Menge von etwa  
50 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise in einem Bereich von  
etwa 0,01 bis etwa 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtge-  
wicht der getrockneten Überzüge des lichtempfindlichen  
Materials, verwendet.

30 Es kann irgendeine Einheits- und irgendeine Schichtstruktur  
auf das erfindungsgemäße lichtempfindliche Material auf-  
gebracht bzw. angewendet werden. Der Basenvorläufer kann  
in irgendeine der verschiedenen Schichten des licht-  
35 empfindlichen Materials eingearbeitet werden. Wenn eine  
lichtempfindliche Emulsionsschicht und eine Schicht, die  
eine einen Farbstoff liefernde Substanz enthält, getrennt



1 hergestellt werden, kann der Basenvorläufer in irgend-  
eine dieser Schichten eingearbeitet werden. Außerdem  
kann er in eine Zwischenschicht oder in eine Schutz-  
schicht eingearbeitet werden.

5

Darüber hinaus können auch zwei oder mehr erfindungsge-  
mäß verwendete Basenvorläufer eingesetzt werden.

10 Erfindungsgemäß wird ein Silberhalogenid als licht-  
empfindliche Substanz bevorzugt verwendet.

Bei dem erfindungsgemäß verwendeten Silberhalogenid kann  
es sich um irgendein konventionelles lichtempfindliches  
Silberhalogenid, beispielsweise um Silberchlorid, Silber-  
15 chloridbromid, Silberchloridjodid, Silberbromid, Silber-  
jodidbromid, Silberchloridjodidbromid und Silberjodid,  
handeln.

20 Es kann irgendein konventionelles Verfahren zur Herstel-  
lung dieser Silberhalogenide angewendet werden, z.B. ein  
typisches Verfahren zur Herstellung von Silberjodidbro-  
mid, bei dem zuerst eine Silbernitratlösung zu einer  
Kaliumbromidlösung zugegeben wird zur Bildung von Silber-  
bromidkörnchen und dann Kaliumjodid zu der Mischung zuge-  
25 geben wird.

Es können zwei oder mehr Silberhalogenide, in denen die  
Korngröße und/oder die Halogenzusammensetzung voneinan-  
der verschieden sind, in Kombination verwendet werden.

30

Die durchschnittliche Korngröße des erfindungsgemäß ver-  
wendeten Silberhalogenids beträgt vorzugsweise etwa 0,001  
bis etwa 10  $\mu\text{m}$ , insbesondere etwa 0,001 bis etwa 5  $\mu\text{m}$ .

35 Das erfindungsgemäß verwendete Silberhalogenid kann un-  
sensibilisiert oder chemisch sensibilisiert sein mit  
einem konventionellen chemischen Sensibilisierungsmittel,

- 1 wie z.B. Verbindungen von Schwefel, Selen oder Tellur  
oder Verbindungen von Gold, Platin, Palladium, Rhodium  
oder Iridium, einem Reduktionsmittel, wie z.B. einem  
Zinnhalogenid, oder einer Kombination davon. Einzelhei-  
5 ten geeigneter Sensibilisierungsverfahren sind in  
T.H.James, "The Theory of the Photographic Process",  
Seiten 149 bis 169 (4. Auflage, 1977), beschrieben.

- Eine geeignete Beschichtungsmenge des erfindungsgemäßen  
10 lichtempfindlichen Silberhalogenids beträgt etwa 1 mg  
bis etwa 10 g/m<sup>2</sup>, berechnet als Silber.

- Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform des er-  
findungsgemäßen wärmeentwickelbaren lichtempfindlichen  
15 Materials wird zusammen mit dem Silberhalogenid ein organi-  
sches Silbersalz-Oxidationsmittel verwendet. Bei dem orga-  
nischen Silbersalz-Oxidationsmittel handelt es sich um  
ein Silbersalz, das durch Umsetzung mit der nachstehend  
beschriebenen, einen reduzierenden Farbstoff liefernden  
20 Substanz oder mit beliebigen Reduktionsmitteln, die  
zusammen mit den bilderzeugenden Substanzen vorliegen,  
ein Silberbild bildet, wenn es auf eine Temperatur über  
etwa 80°C, vorzugsweise über etwa 100°C in Gegenwart von  
belichtetem Silberhalogenid erhitzt wird. Durch kombinier-  
25 te Verwendung eines solchen organischen Silbersalz-Oxida-  
tionsmittels kann ein lichtempfindliches Material erhal-  
ten werden, das eine höhere Farbdichte ergibt.

- Das in Kombination mit einem organischen Silbersalz-  
30 Oxidationsmittel verwendete Silberhalogenid enthält  
nicht notwendigerweise reine Silberjodidkristalle im  
Falle der Verwendung des Silberhalogenids allein. Es  
kann irgendein beliebiges Silberhalogenid, das an sich  
bekannt ist, verwendet werden.

- 35 Zu Beispielen für solche organischen Silbersalz-Oxida-  
tionsmittel gehören diejenigen, wie sie in der US-PS

1 4 500 626 beschrieben sind, und insbesondere gehören dazu die folgenden.

5 Es kann ein Silbersalz einer organischen Verbindung mit einer Carboxylgruppe verwendet werden, beispielsweise ein Silbersalz einer aliphatischen Carbonsäure und ein Silbersalz einer aromatischen Carbonsäure.

10 Außerdem kann ein Silbersalz einer Verbindung, die eine Mercaptogruppe oder eine Thiongruppe enthält, oder eines Derivats davon verwendet werden.

15 Ferner kann ein Silbersalz einer Verbindung verwendet werden, die eine Iminogruppe enthält, wie z.B. ein Silbersalz von Benzotriazol und einem Derivat davon, wie in der japanischen Patentpublikation 30 270/69 und in der US-PS 3 635 719 beschrieben, beispielsweise ein Silbersalz von Benzotriazol, ein Silbersalz eines alkylsubstituierten Benzotriazols, wie z.B. ein Silbersalz von Methylbenzotriazol, ein Silbersalz eines halogensubstituierten Benzotriazols, wie z.B. ein Silbersalz von 5-Chlorobenzotriazol, ein Silbersalz von Carboimidobenzotriazol, wie z.B. ein Silbersalz von Butylcarboimidobenzotriazol, ein Silbersalz von 1,2,4-Triazol oder 1-H-Tetrazol, wie in der 20 US-PS 4 220 709 beschrieben, ein Silbersalz von Carbazol, ein Silbersalz von Saccharin, ein Silbersalz von Imidazol und einem Imidazolderivat.

30 Darüber hinaus können als organische Metallsalz-Oxidationsmittel erfindungsgemäß ein Silbersalz, wie es in "Research Disclosure", Band 170, Nr. 17029 beschrieben ist, und ein organisches Metallsalz, wie z.B. Kupferstearat, verwendet werden.

35 Verfahren zur Herstellung dieser Silberhalogenide und organischen Silbersalz-Oxidationsmittel und Verfahren

1 zum Mischen derselben sind in "Research Disclosure", Nr.  
17029, in den japanischen OPI-Patentanmeldungen  
42529/76, 13224/74 und 17216/75 und in den US-PS  
3 700 458 und 4 076 539 beschrieben.

5 Eine geeignete Beschichtungsmenge des lichtempfindlichen  
Silberhalogenids und des organischen Silbersalz-Oxida-  
tionsmittels, die erfindungsgemäß verwendet wird, ist  
eine Gesamtmenge von etwa 50 mg bis etwa 10 g pro m<sup>2</sup>,  
10 berechnet als Silber.

Erfindungsgemäß kann zusätzlich zu Silber als Bilderzeu-  
gungssubstanz eine große Vielzahl von bilderzeugenden  
Substanzen verwendet werden.

15 So können beispielsweise erfindungsgemäß Kuppler verwendet  
werden, die durch Binden an die Oxidationsprodukte von  
Entwicklerverbindungen, wie sie bei der konventionellen  
Flüssigentwicklungsbehandlung verwendet werden, Farbbil-  
20 der bilden können, wobei zu spezifischen Beispielen dafür  
gehören Purpurrotkuppler, wie z.B. 5-Pyrazolonkuppler,  
Pyrazolobenzimidazolkuppler, Cyanoacetylcumaronkuppler  
und offenkettige Acylacetonitrilkuppler, Gelbkuppler,  
wie z.B. Acylacetamidkuppler (beispielsweise Benzoylacet-  
25 anilide und Pivaloylacetanilide) und Blaugrünkuppler,  
wie z.B. Naphtholkuppler und Phenolkuppler.

Es ist allgemein erwünscht, daß diese Kuppler durch eine  
hydrophobe Gruppe (d.h. eine "Ballastgruppe") in ihren  
30 Molekülen nicht-diffusionsfähig gemacht werden sollten  
oder daß die Kuppler polymere Kuppler sein sollten. Die  
Kuppler können entweder 4-Äquivalent- oder 2-Äquivalent-  
Kuppler in bezug auf Silberionen sein. Außerdem können  
diese Kuppler gefärbte Kuppler mit einem Farbkorrektur-  
effekt oder Kuppler, die bei der Entwicklung Entwicklungs-  
35 verzögerer freisetzen (d.h. DIR-Kuppler), sein.

1 Zusätzlich können Farbstoffe, die bei Anwendung von licht-  
empfindlichen Silberfarbstoffbleichverfahren positive  
Farbbilder liefern können, wie z.B.

Farbstoffe, wie sie in "Research Disclosure", Seiten 30 bis  
5 32, RD-14433 (April 1976); in "Research Disclosure",  
Seiten 14 bis 15, RD-15227 (Dezember 1976), und in der  
US-PS 4 235 957 beschrieben sind, und Leucofarbstoffe,  
wie sie in den US-PS 3 985 565 und 4 022 617 beschrieben  
sind, verwendet werden.

10

Es können auch Farbstoffe verwendet werden, in die  
Stickstoff enthaltende heterocyclische Gruppen einge-  
führt worden sind, wie in "Research Disclosure",  
Seiten 54 bis 58, RD-16966 (Mai 1978), beschrieben.

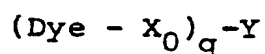
15

Darüber hinaus können einen Farbstoff liefernde Substanzen  
verwendet werden, wie sie in den EP 67 455 und 79 056, in  
der DE-PS 3 217 853 beschrieben sind, die durch eine Kupp-  
lungsreaktion mit Reduktionsmitteln, die durch eine Redox-  
20 reaktion mit Silberhalogenid oder organischen Silbersalz-  
Oxidationsmitteln unter hohen Temperaturen oxidiert wor-  
den sind, bewegliche Farbstoffe freisetzen, und einen  
Farbstoff liefernde Substanzen, wie sie in den EP  
66 282 und 76 492, in der DE-PS 3 215 485 und in den  
25 japanischen OPI-Patentanmeldungen 154 445/84 und  
152 440/84 beschrieben sind, die eine Redoxreaktion  
eingehen mit Silberhalogenid oder organischen Silbersalz-  
Oxidationsmitteln unter hohen Temperaturen und als Er-  
gebnis dieser Reaktion bewegliche Farbstoffe freisetzen.

30

Einen Farbstoff liefernde Substanzen, die in den vor-  
stehend beschriebenen Verfahren verwendet werden können,  
werden vorzugsweise durch die folgende Formel darge-  
stellt:

35



(C I)

1 worin bedeuten:

Dye einen Farbstoff, der beweglich wird, wenn er aus dem Molekül der durch die Formel (CI) dargestellten Verbindung freigesetzt wird;

5  $X_0$  eine Einfachbindung oder eine verbindende Gruppe;

q die Zahl 1; und

Y eine Gruppe, die entsprechend oder gegenent-

10 sprechend den lichtempfindlichen Silbersalzen Dye freisetzt, mit einem bildmäßig verteilten latenten Bild, wobei das Diffusionsvermögen eines freigesetzten Farbstoffes von demjenigen der durch  $(\text{Dye}-X_0)_q-Y$  dargestellten Verbindung verschieden ist.

15

Der durch Dye dargestellte Farbstoff ist vorzugsweise ein Farbstoff mit einer hydrophilen Gruppe. Zu Beispielen für den Farbstoffe, die verwendet werden können, gehören Azofarbstoffe, Azomethinfarbstoffe, Anthrachinon-

20 farbstoffe, Naphthochinonfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Nitrofarbstoffe, Chinolinfarbstoffe, Carbonylfarbstoffe und Phthalocyaninfarbstoffe. Diese Farbstoffe können auch in einer farbverschobenen Form mit vorübergehend kürzeren Wellenlängen verwendet werden, wobei die Original-

25 nalfarbe desselben bei der Entwicklungsbehandlung wieder zurückgewonnen werden kann.

Darüber hinaus können Farbstoffe, wie sie in dem EP 76 492 beschrieben sind, verwendet werden.

30

Zu Beispielen für die verbindende Gruppe, die durch  $X_0$  dargestellt ist, gehören -NR- (worin R ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine substituierte Alkyl-

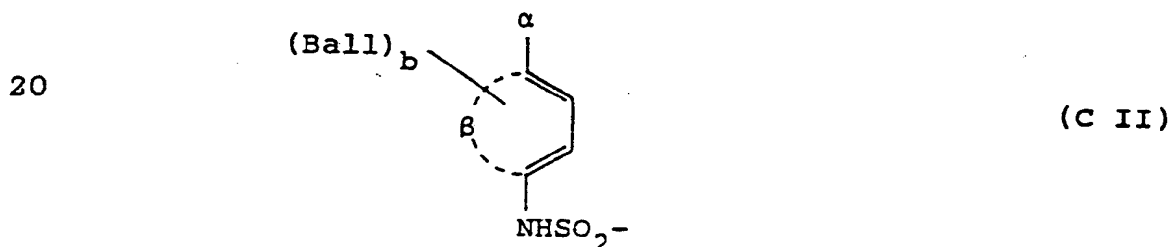
35 gruppe darstellt),  $-SO_2-$ ,  $-CO-$ , eine Alkylengruppe, eine substituierte Alkylengruppe, eine Phenylengruppe, eine substituierte Phenylengruppe, eine Naphthylengruppe, eine substituierte Naphthylengruppe,  $-O-$ ,

- 1 -SO- oder eine Gruppe, die zwei oder mehr der obenge-  
nannten Gruppen in Kombination enthält.

- 5 Nachstehend werden bevorzugte Ausführungsformen von Y  
in der Formel (CI) näher beschrieben.

- 10 Bei einer Ausführungsform wird Y so gewählt, daß die  
durch die Formel (CI) dargestellte Verbindung eine ein  
nicht-diffusionsfähiges Bild bildende Verbindung ist,  
die als Ergebnis der Entwicklung oxidiert wird, wodurch  
sie einer Selbstspaltung und Freisetzung eines diffu-  
sionsfähigen Farbstoffes unterliegt.

- 15 Ein Beispiel für Y, das für Verbindungen dieses Typs  
wirksam ist, ist eine N-substituierte Sulfamoylgruppe.  
Nachstehend wird beispielsweise eine Gruppe, die durch  
die Formel (CII) dargestellt wird, für Y erläutert:



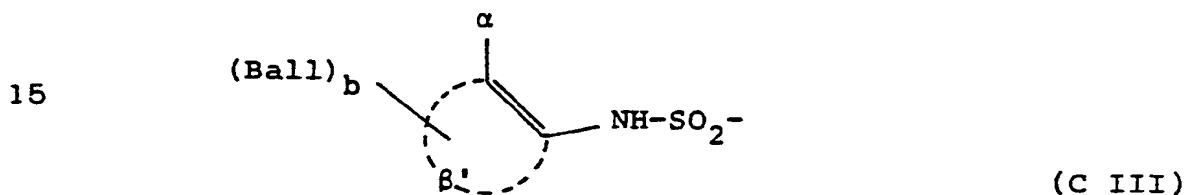
- 25  
worin bedeuten:

- 30 B die Nichtmetallatome, die erforderlich sind  
zur Bildung eines Benzolringes, der gegebenen-  
falls mit einem Kohlenstoffring oder einem  
Heteroring kondensiert sein kann unter Bildung  
beispielsweise eines Naphthalinringes, eines  
Chinolinringes, eines 5,6,7,8-Tetrahydro-  
naphthalinringes, eines Chromanringes oder  
dgl.;
- 35  $\alpha$  eine Gruppe der Formel  $-OG^{11}$  oder  $-NHG^{12}$  (wo-  
rin  $G^{11}$  Wasserstoff oder eine Gruppe dar-  
stellt, die bei der Hydrolyse eine Hydroxyl-

- 1 gruppe bildet, und  $G^{12}$  Wasserstoff, eine Alkyl-  
gruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine  
hydrolysierbare Gruppe darstellt);  
Ball eine Ballastgruppe; und  
5 b die ganze Zahl 0, 1 oder 2.

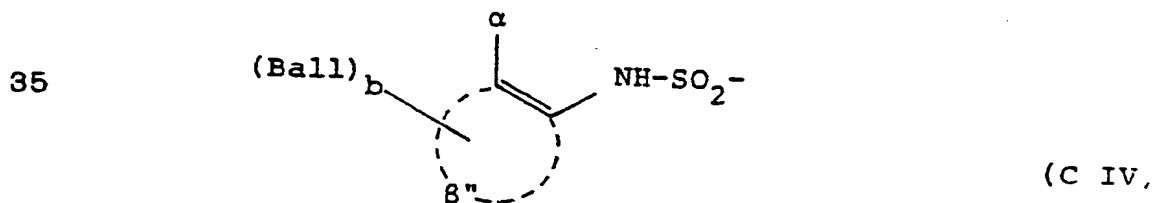
Spezifische Beispiele für diesen Typ von Y sind in den  
japanischen OPI-Patentanmeldungen 33826/73 und 50736/78  
beschrieben.

- 10 Weitere Beispiele für Y, die für diesen Typ von Verbindung  
geeignet sind, sind solche der allgemeinen Formel



- 20 worin Ball,  $\alpha$  und b wie in bezug auf (CII) definiert  
sind, B' die Atome darstellt, die erforderlich sind zur  
Bildung eines Kohlenstoffringes, beispielsweise eines  
Benzolringes, der gegebenenfalls kondensiert sein kann  
mit einem anderen Kohlenstoffring oder einem Hetero-  
25 ring unter Bildung eines Naphthalinringes, eines Chinolin-  
ringes, eines 5,6,7,8-Tetrahydronaphthalinringes, eines  
Chromanringes oder dgl. Spezifische Beispiele für diesen  
Typ von Y sind in den japanischen OPI-Patentanmeldungen  
113624/76, 12642/81, 16131/81, 16130/81, 4043/82 und  
30 650/82 und in der US-PS 4 053 312 beschrieben.

Weitere Beispiele für Y, die für diesen Typ von Verbin-  
dung geeignet sind, sind solche der allgemeinen Formel:

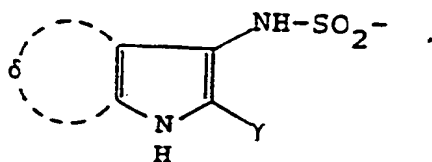




1 worin Ball,  $\alpha$  und  $\beta$  die gleichen Bedeutungen haben wie  
sie in bezug auf die Formel (CII) angegeben  
worden sind, und worin  $\beta''$  die Atome darstellt,  
die erforderlich sind zur Bildung eines Hetero-  
5 ringes, wie z.B. eines Pyrazol-, Pyridin-  
Ringes oder dgl., wobei dieser Heteroring  
gegebenenfalls an einen Kohlenstoffring oder  
einen Heteroring gebunden ist. Spezifische  
Beispiele dieses Typs von Y sind in der japani-  
10 schen OPI-Patentanmeldung 104343/76 beschrieben.

Noch weitere Beispiele für Y, die für diesen Typ von  
Verbindung geeignet sind, sind solche der allgemeinen  
Formel

15



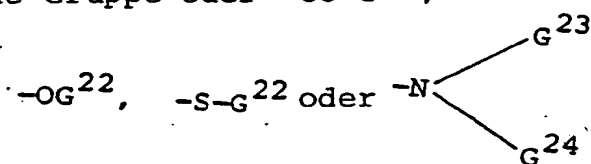
(C V)

20 worin bedeuten:

Y

vorzugsweise ein Wasserstoffatom, eine sub-  
stituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-  
oder heterocyclische Gruppe oder  $-\text{CO}-\text{G}^{21}$ ,  
worin  $\text{G}^{21}$  darstellt

25



30

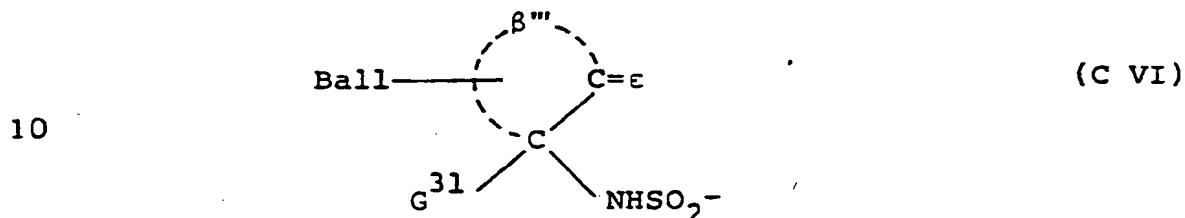
(worin  $\text{G}^{22}$  ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-  
gruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Aryl-  
gruppe darstellt,  $\text{G}^{23}$  die gleiche Gruppe ist,  
wie sie für  $\text{G}^{22}$  definiert ist, oder worin  $\text{G}^{23}$   
eine Acylgruppe darstellt, die von einer ali-  
phatischen oder aromatischen Carbonsäure oder  
Sulfonsäure abgeleitet ist, und  $\text{G}^{24}$  ein Was-  
serstoffatom oder eine unsubstituierte oder  
substituierte Alkylgruppe darstellt); und

35

δ

einen Rest, der zur Vervollständigung eines kon-  
densierten Benzolringes erforderlich ist.

- 1 Spezifische Beispiele dieses Typs von Y sind in den japanischen OPI-Patentanmeldungen 104 343/76, 46730/78, 130122/79 und 85055/82 beschrieben.
- 5 Weitere Beispiele für Y, die für diesen Typ von Verbindung geeignet sind, sind solche der Formel:



worin bedeuten:

- 15 Ball die gleichen Reste, wie sie in bezug auf die Formel (CII) angegeben worden sind;
- ε ein Sauerstoffatom oder =NG<sup>32</sup> (worin G<sup>32</sup> eine Hydroxylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe darstellt) (Beispiele für H<sub>2</sub>N-G<sup>32</sup>, das zur Bildung der Gruppe =NG<sup>32</sup> verwendet werden soll, sind z.B. Hydroxylamin, Hydrazine, Semicarbazide, Thiosemicarbazide und dgl.);
- 20 β''' einen gesättigten oder ungesättigten nicht-aromatischen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Kohlenwasserstoffring; und
- 25 G<sup>31</sup> ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom (z.B. ein Fluoratom, ein Chloratom, ein Bromatom und dgl.).

30 Spezifische Beispiele dieses Typs von Y sind in den japanischen OPI-Patentanmeldungen 3 819/78 und 48 534/79 beschrieben.

35 Weitere Beispiele für Y dieses Typs von Verbindung sind in den japanischen Patentpublikationen 32 129/73, 39 165/73, in der japanischen OPI-Patentanmeldung

1

5



15

20

25

30

 $\alpha$ 

35

Beispiele von Y, die für diesen Typ von Verbindung wirk-  
sam sind, sind solche der allgemeinen Formel



20  $\alpha'$  eine oxidierbare nukleophile Gruppe (z.B. eine Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, eine Hydroxyaminogruppe, eine Sulfonamidogruppe oder dgl.) oder einen Vorläufer davon;

25  $\alpha''$  eine Dialkylaminogruppe oder eine beliebige Gruppe, wie sie für  $\alpha'$  definiert ist;

$G^{51}$  eine Alkylengruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen;

a die Zahl 0 oder 1;

30  $G^{52}$  eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen;

$G^{53}$  eine elektrophile Gruppe, wie z.B.  $-CO-$  oder  $-CS-$ ;

35  $G^{54}$  ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, ein Selenatom, ein Stickstoffatom oder dgl.,

**BAD ORIGINAL**

1

wobei dann, wenn  $G^{54}$  ein Stickstoffatom dar-  
stellt, dieses Wasserstoff aufweist oder sub-  
stituiert sein kann durch eine Alkyl- oder  
substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlen-  
stoffatomen oder einen aromatischen Rest mit  
6 bis 20 Kohlenstoffatomen; und

5

$G^{55}$ ,  $G^{56}$  und  $G^{57}$  jeweils Wasserstoff, ein Halogenatom,  
eine Carbonylgruppe, eine Sulfamoylgruppe,  
eine Sulfonamidogruppe, eine Alkyloxygruppe  
mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen oder eine belie-  
bige Gruppe, wie sie für  $G^{52}$  definiert ist,  
wobei  $G^{55}$  und  $G^{56}$  einen 5- bis 7-gliedrigen  
Ring bilden können und  $G^{56}$  darstellen kann

10

15

$G^{52}$   
|  
 $-(G^{51})_a - N - G^{53} - G^{54} -$

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste  
 $G^{52}$ ,  $G^{55}$ ,  $G^{56}$  und  $G^{57}$  eine Ballastgruppe dar-  
stellt.

20

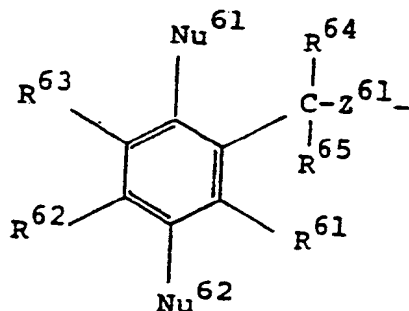
Spezifische Beispiele dieses Typs von Y sind in der ja-  
panischen OPI-Patentanmeldung 63618/76 beschrieben.

Weitere Beispiele für Y, die für diesen Typ von Verbindung  
geeignet sind, sind solche der allgemeinen Formeln

25

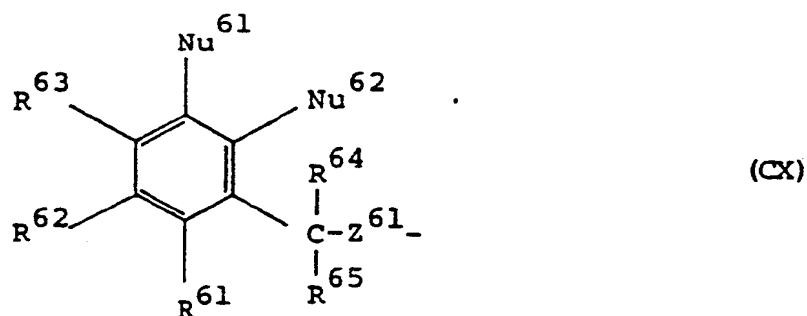
(CIX) und (CX):

30



(C IX)

35



10 worin bedeuten:

Nu<sup>61</sup> und Nu<sup>62</sup>, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine nukleophile Gruppe oder einen Vorläufer davon;

15 Z<sup>61</sup> eine zweiwertige Atomgruppe, die in bezug auf das durch R<sup>64</sup> und R<sup>65</sup> substituierte Kohlenstoffatom elektrisch negativ ist;

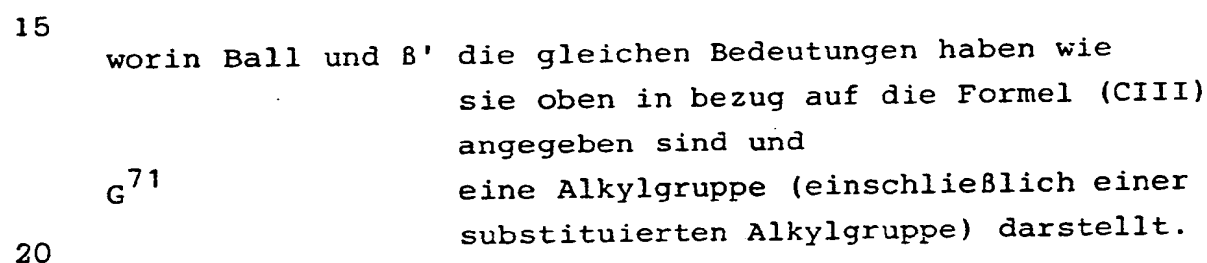
20 R<sup>61</sup>, R<sup>62</sup> und R<sup>63</sup> jeweils Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Acylaminogruppe oder worin dann, wenn sie in benachbarten Positionen an dem Ring angeordnet sind, R<sup>61</sup> und R<sup>62</sup> zusammen mit dem Rest des Moleküls einen kondensierten Ring bilden können oder R<sup>62</sup> und R<sup>63</sup> zusammen mit dem Rest des Moleküls einen kondensierten Ring bilden können;

25 R<sup>64</sup> und R<sup>65</sup>, die gleich oder verschieden sein können, jeweils Wasserstoff, eine Kohlenwasserstoffgruppe oder eine substituierte Kohlenwasserstoffgruppe;

30 wobei mindestens einer der Substituenten R<sup>61</sup>, R<sup>62</sup>, R<sup>63</sup>, R<sup>64</sup> und R<sup>65</sup> eine Ballastgruppe aufweist, die genügend groß ist, um die vorstehend beschriebenen Verbindungen unbeweglich zu machen.

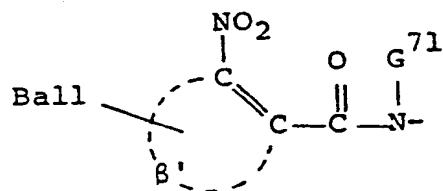
35 Spezifische Beispiele für diesen Typ von Y sind in den

Weitere Beispiele für Y, die für diesen Typ von Verbin-  
5 dung geeignet sind, sind solche der allgemeinen Formel:



Ein anderer Typ von Verbindung, dargestellt durch die Formel (CI) sind beispielsweise einen Farbstoff liefernde nicht-diffusionsfähige Substanzen, die selbst keinen Farbstoff freisetzen, jedoch bei der Umsetzung mit einem Reduktionsmittel einen Farbstoff freisetzen. Mit diesen Verbindungen werden die Verbindungen, welche die Redoxreaktion vermitteln (sogenannte Elektronendonoren) in Kombination bevorzugt verwendet.

35 Beispiele für Y, die für diesen Typ von Verbindung wirksam sind, sind solche der allgemeinen Formel

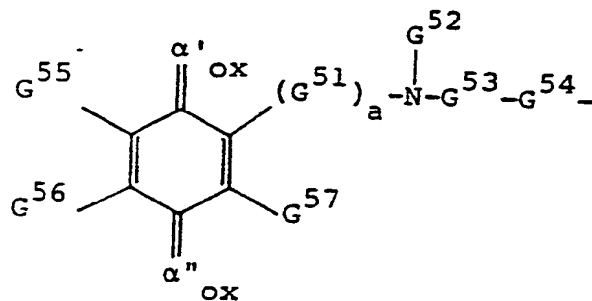


(C XII)

1 worin Ball und B' die gleichen Bedeutungen haben wie  
 sie oben in bezug auf die Formel (CIII) angegeben worden  
 10 sind und worin G<sup>71</sup> eine Alkylgruppe (einschließlich  
 einer substituierten Alkylgruppe) darstellt.

Spezifische Beispiele für diesen Typ von Y sind in den  
 japanischen OPI-Patentanmeldungen 35533/78 und  
 15 110827/78 beschrieben.

Weitere Beispiele für Y, die für diesen Typ von Verbin-  
 dung geeignet sind, sind solche, die durch die allge-  
 meine Formel dargestellt werden:



(CXIII)

20 worin  $\alpha'$  ox und  $\alpha''$  ox Gruppen darstellen, die bei der Reduk-  
 tion jeweils  $\alpha'$  und  $\alpha''$  bilden können und worin  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  
 30 G<sup>51</sup>, G<sup>52</sup>, G<sup>53</sup>, G<sup>54</sup>, G<sup>55</sup>, G<sup>56</sup>, G<sup>57</sup> und a die gleichen  
 Bedeutungen haben wie sie oben in bezug auf die Formel  
 (CVIII) angegeben worden sind.

Spezifische Beispiele für Y, wie vorstehend beschrieben,  
 35 sind in der japanischen OPI-Patentanmeldung 110 827/78  
 und in den US-PS 4 356 249 und 4 358 525 angegeben.

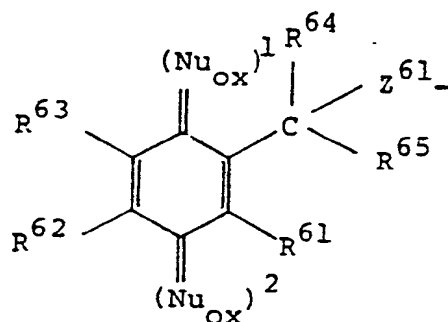
BAD ORIGINAL



48.

- 1 Weitere Beispiele für Y, die für diesen Typ von Verbindung geeignet sind, sind solche, die dargestellt werden durch die allgemeinen Formeln (CXIVA) und (CXIVB):

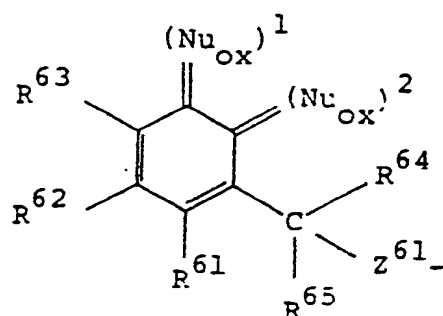
5



(CXIV A)

10

15



(CXIV B)

20

- 25 worin  $(\text{Nu}_{\text{ox}})^1$  und  $(\text{Nu}_{\text{ox}})^2$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine oxidierte nukleophile Gruppe darstellen und die übrigen Bedeutungen die gleichen sind wie sie oben in bezug auf die Formeln (CIX) und (CX) angegeben worden sind.

30

Spezifische Beispiele dieses Typs von Y sind in den japanischen OPI-Patentanmeldungen 130927/79 und 164342/81 angegeben.

35

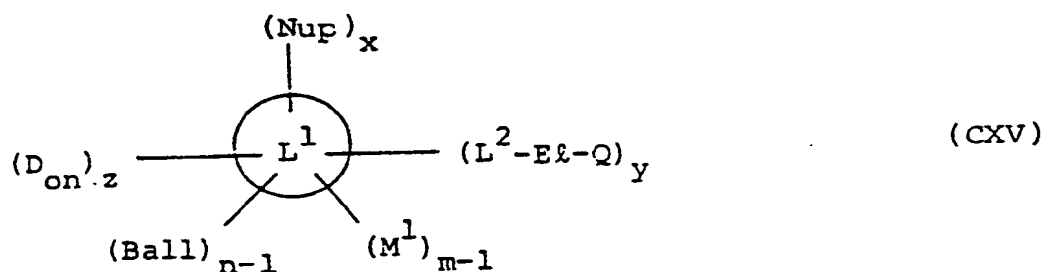
Die veröffentlichten Druckschriften, die in bezug auf die Formeln (CXII), (CXIII), (CXIVA) und (CXIVB) angezogen worden sind, beschreiben Elektronendonoren,

BAD ORIGINAL

1 die in Kombination damit verwendet werden sollen.

Ein noch anderer Typ von Verbindungen, dargestellt durch die Formel (CI) sind beispielsweise LDA-Verbindungen (gebundene Donor-Akzeptor-Verbindungen). Diese Verbindungen sind einen Farbstoff liefernde nicht-diffusionsfähige Substanzen, die in Gegenwart einer Base eine Donor-Akzeptor-Reaktion hervorrufen unter Freisetzung eines diffusionsfähigen Farbstoffes, die jedoch bei der Umsetzung mit dem Oxidationsprodukt einer Entwicklerverbindung praktisch keinen Farbstoff mehr freisetzen.

Beispiele für Y, die für diesen Typ von Verbindung wirksam sind, sind solche der allgemeinen Formel (CXV) (wobei spezifische Beispiele dafür in der japanischen OPI-Patentanmeldung 60 289/83 beschrieben sind):



25

worin bedeuten:

- n, x, y und z jeweils die Zahl 1 oder 2;  
 m eine ganze Zahl von 1 oder mehr;  
 D<sub>on</sub> eine Gruppe, die einen Elektronendonator oder seinen Vorläuferrest enthält;  
 30 L<sup>1</sup> eine organische Gruppe, die Nup an -El-Q oder D<sub>on</sub> bindet;  
 Nup einen Vorläufer einer nukleophilen Gruppe;  
 35 El ein elektrophiles Zentrum;  
 Q eine divalente Gruppe;

- 1 Ball eine Ballastgruppe;  
 $L^2$  eine verbindende Gruppe; und  
 $M^1$  einen beliebigen Substituenten.

- 5 Bei der Ballastgruppe handelt es sich um eine organi-  
 sche Ballastgruppe, welche die den Farbstoff liefernde  
 Substanz nicht-diffusionsfähig machen kann, und es  
 handelt sich dabei vorzugsweise um eine Gruppe, die eine  
 hydrophobe  $C_{8-32}$ -Gruppe enthält. Eine solche organische  
 10 Ballastgruppe ist entweder direkt oder über eine verbind-  
 ende Gruppe (z.B. eine Iminobindung, eine Ätherbin-  
 dung, eine Thioätherbindung, eine Carbonamidobindung,  
 eine Sulfonamidobindung, eine Ureidobindung, eine Ester-  
 bindung, eine Imidobindung, eine Carbamoylbindung, eine  
 15 Sulfamoylbindung und dgl. und Kombinationen davon) an die  
 einen Farbstoff liefernde Substanz gebunden.

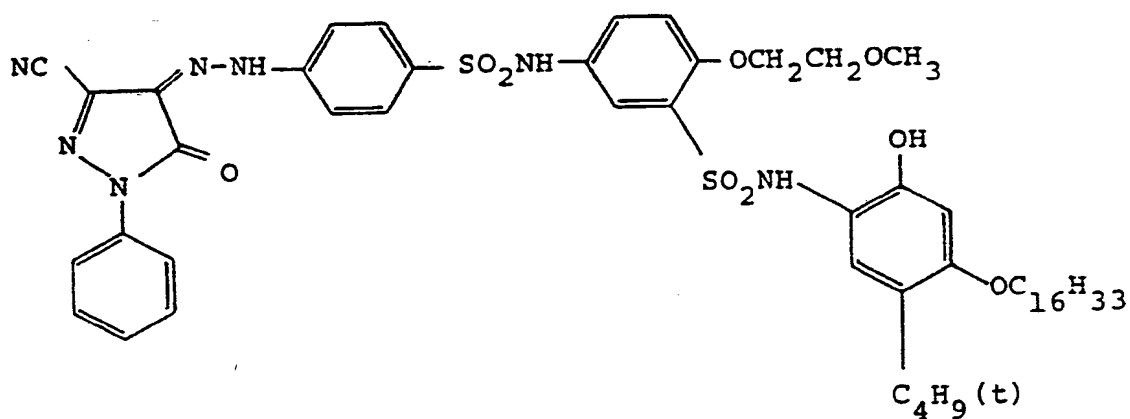
- Es können zwei oder mehr Arten der einen Farbstoff liefernden  
 Substanzen gemeinsam verwendet werden. In einem  
 20 solchen Falle können zwei oder mehr Arten der einen Farb-  
 stoff liefernden Substanzen gemeinsam verwendet werden,  
 um die gleiche Farbtönung zu ergeben oder um eine  
 schwarze Farbe wiederzugeben.

- 25 Spezifische Beispiele für ein Farbstoffbild bildende  
 Substanzen, die erfindungsgemäß verwendet werden können,  
 sind in den obengenannten Patentschriften angegeben.  
 Nachstehend wird nur ein Teil derselben näher beschrie-  
 ben, da die Erläuterung aller bevorzugter Beispiele  
 30 derselben zu umfangreich wäre. Nachstehend werden spezi-  
 fische Beispiele für die durch die Formel (CI) darge-  
 stellten, einen Farbstoff liefernden Substanzen ange-  
 geben:

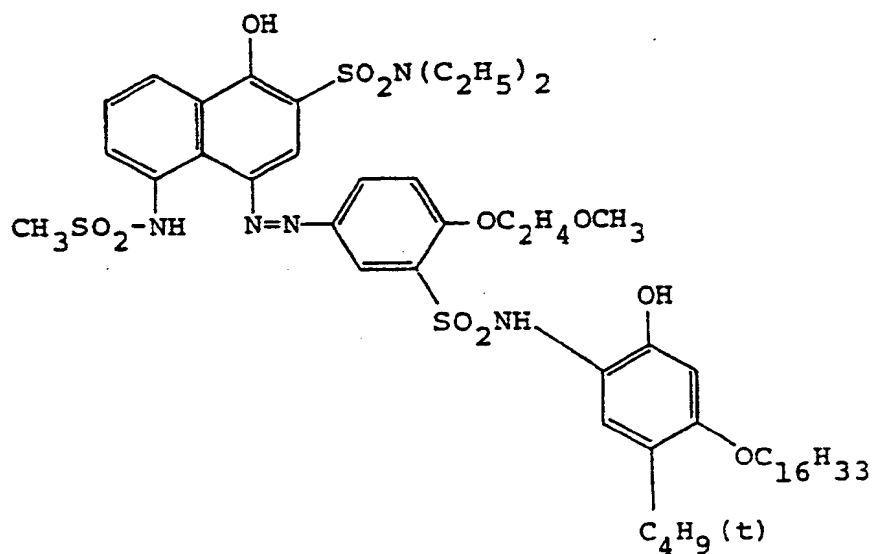
3530063

-46-  
51.

CI-1



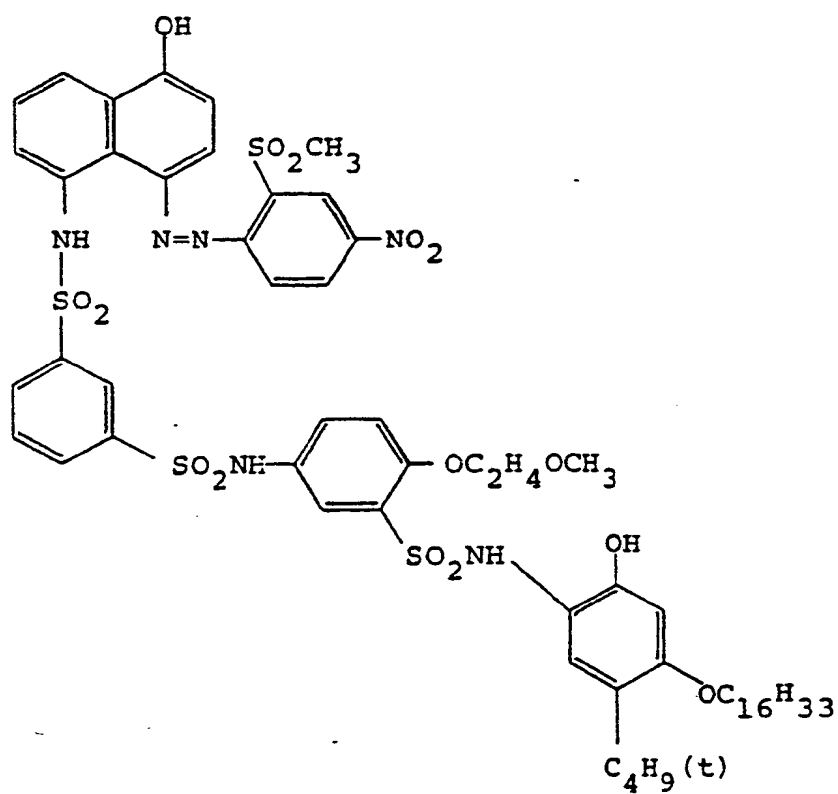
CI-2



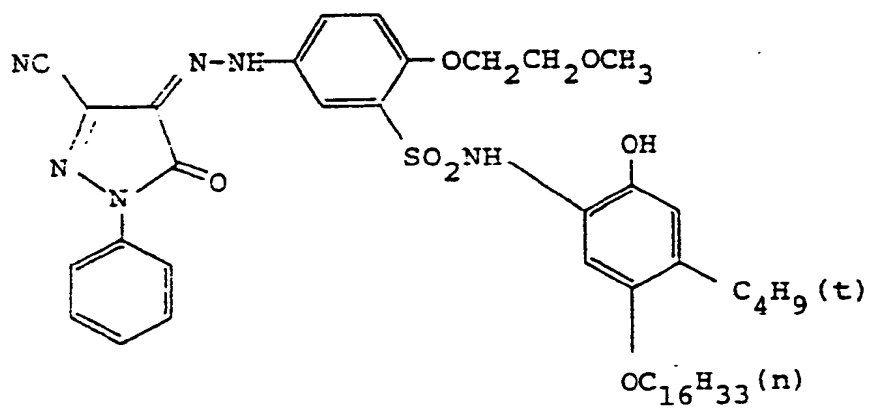
3530063

52.

CI-3



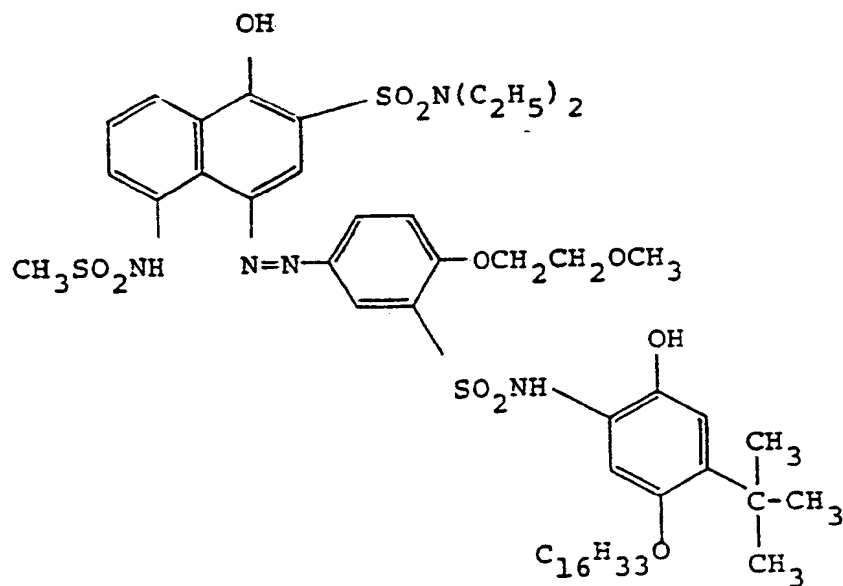
CI-4



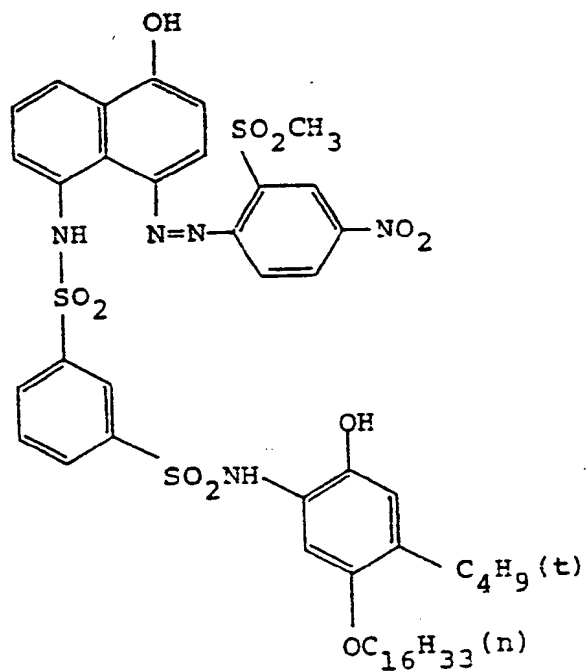
3530063

. 53 .

CI-5

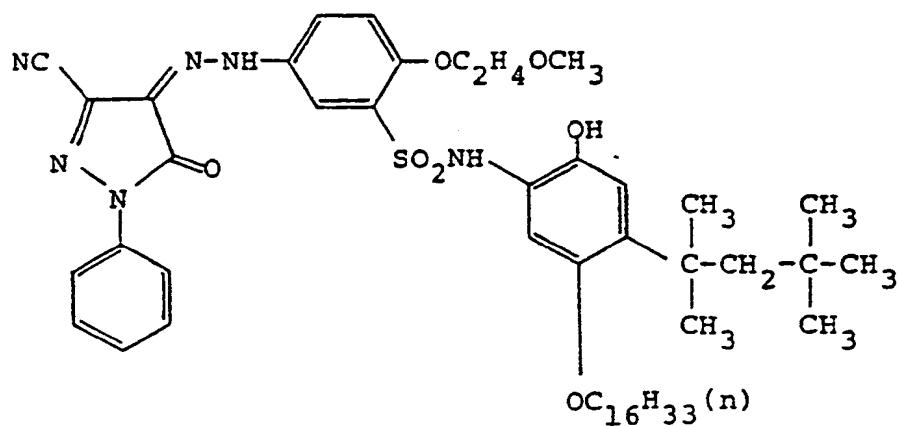


CI-6

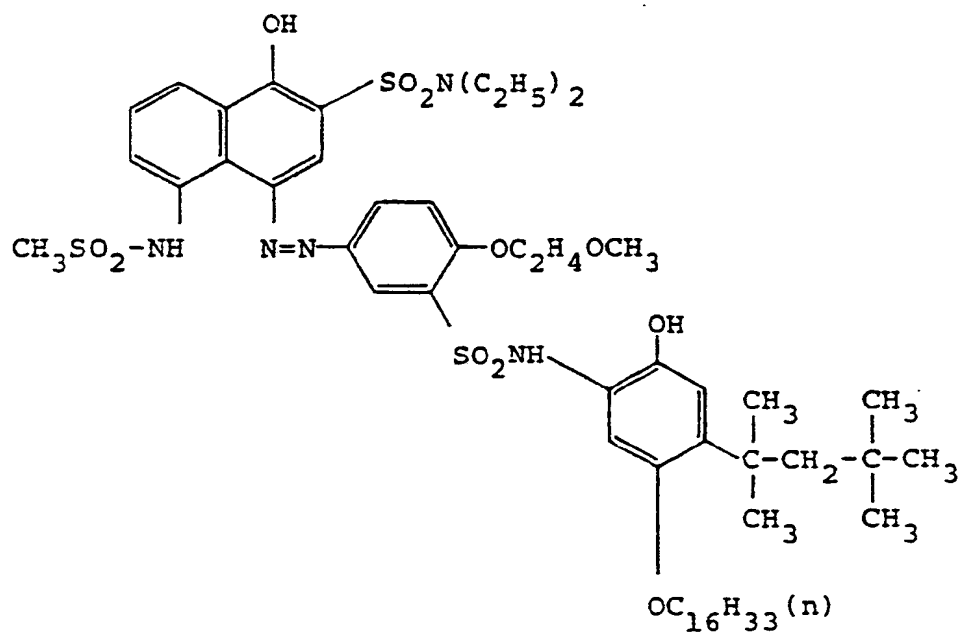


. 54 .

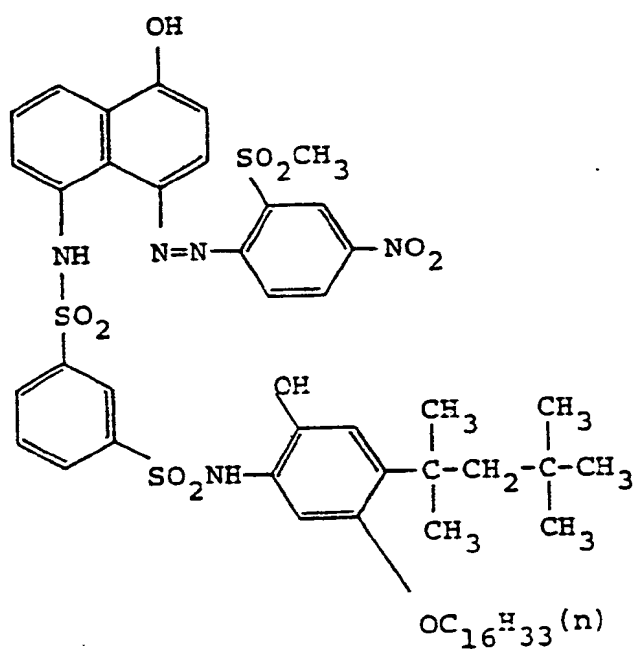
CI-7



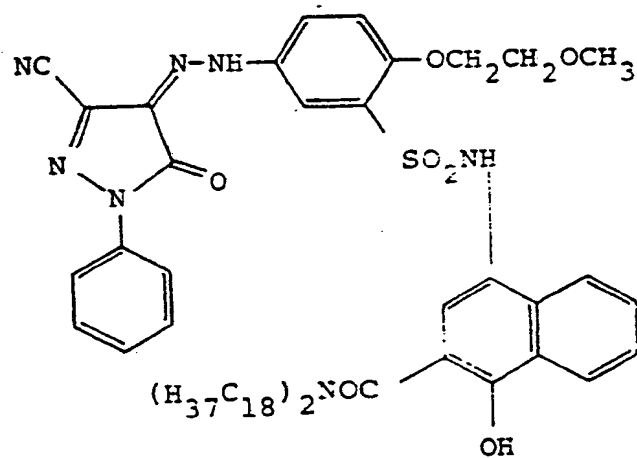
CI-8



CI-9



CI-10

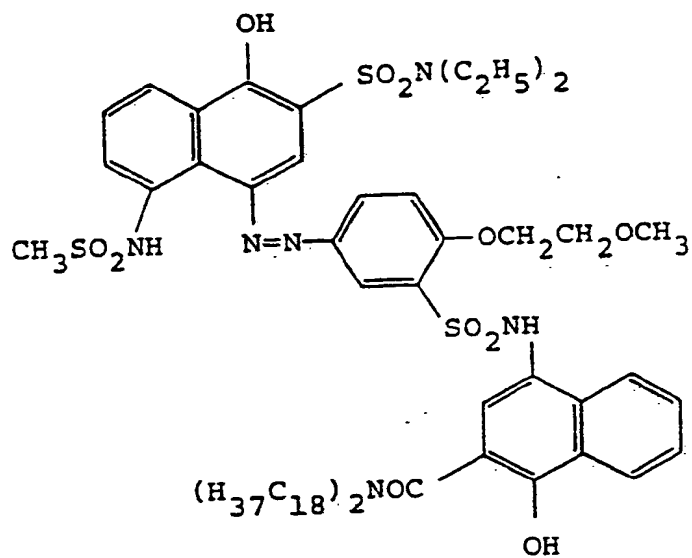




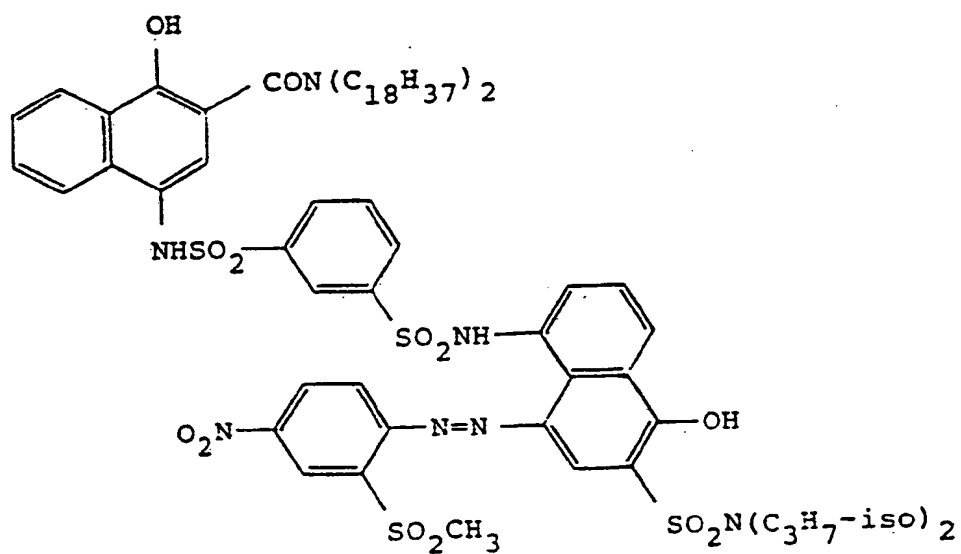
3530063

56.

CI-11



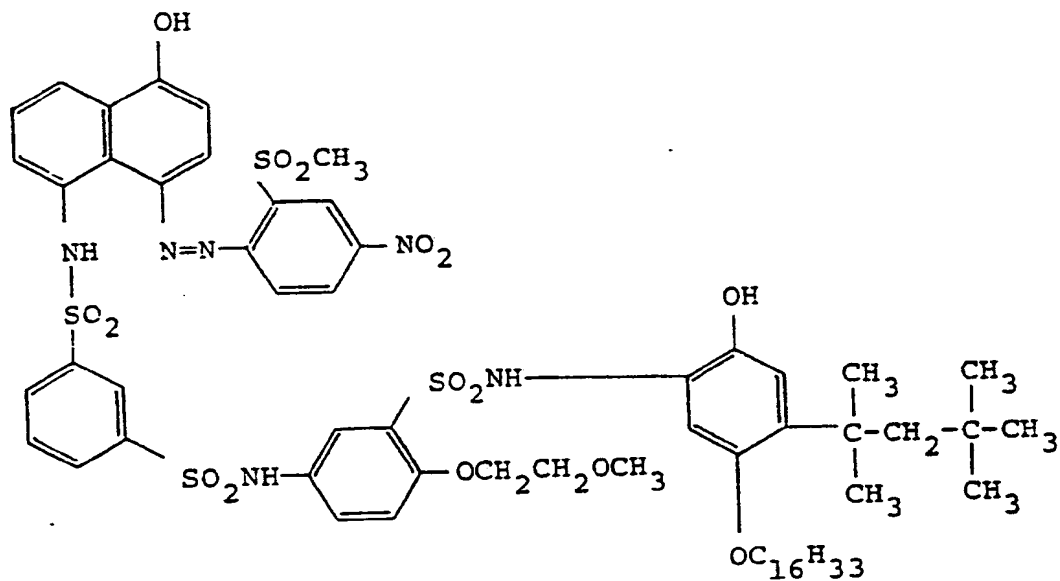
CI-12



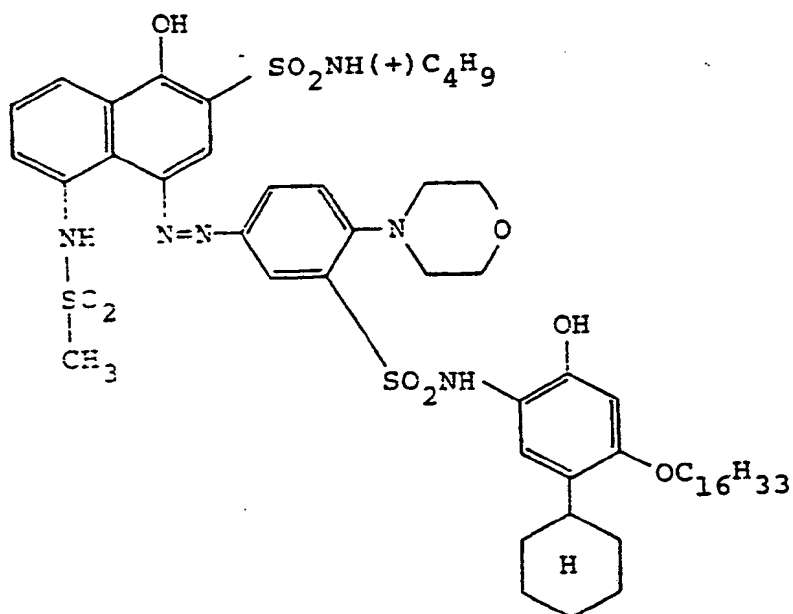
3530063

57.

CI-13



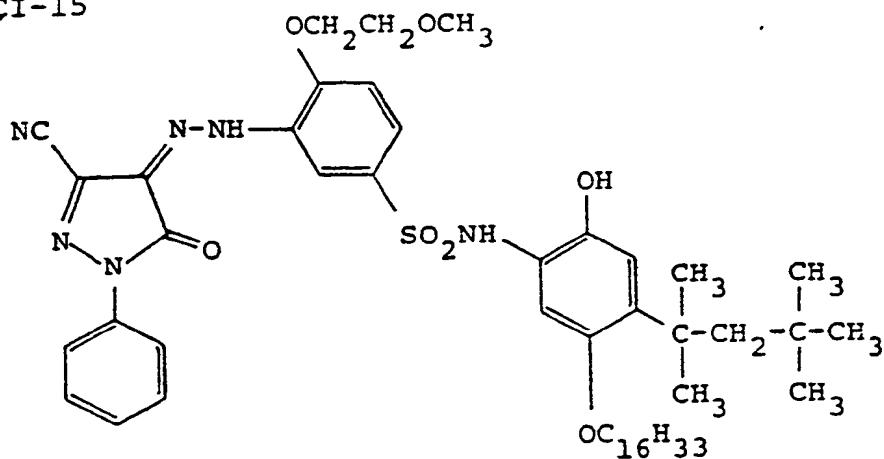
CI-14



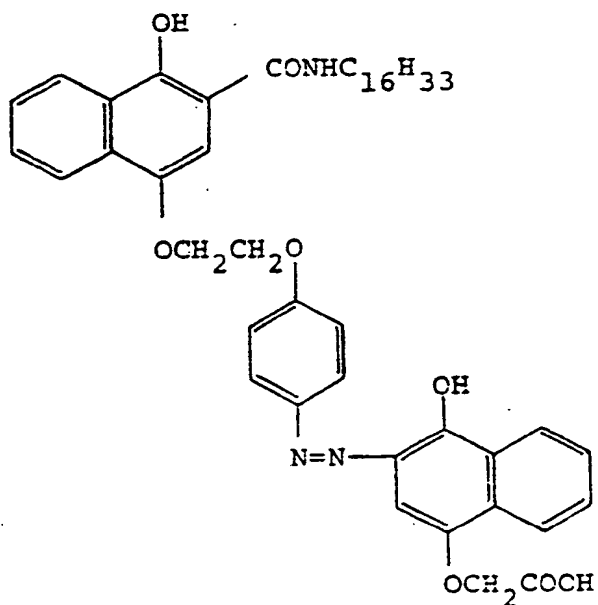
BAD ORIGINAL

. 50 .

CI-15



CI-16



- 1 Die vorstehend angegebenen Verbindungen stellen nur Beispiele dar und die Erfindung ist keineswegs darauf beschränkt.
- 5 Viele der vorstehend angegebenen Substanzen ergeben eine bildmäßige Verteilung von beweglichen Farbstoffen entsprechend der Belichtung in einem lichtempfindlichen Material durch Wärmeentwicklung, und Verfahren zur Übertragung dieser Bildfarbstoffe auf ein Farbstofffixiermaterial (die sogenannte Diffusionsübertragung) zur
- 10 Erzeugung von Bildern sind in den obengenannten Patentschriften und in den japanischen OPI-Patentanmeldungen 168 439/84 und 182 447/84 beschrieben.
- 15 Die erfindungsgemäß verwendete, einen Farbstoff liefernde Substanz kann in eine Schicht des lichtempfindlichen Materials nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem Verfahren, wie es in der US-PS 2 322 027 beschrieben ist, eingeführt werden, beispielsweise durch Verwen-
- 20 dung eines organischen Lösungsmittels mit einem hohen Siedepunkt oder eines organischen Lösungsmittels mit einem niedrigen Siedepunkt, wie in den Beispielen beschrieben. Beispielsweise wird die einen Farbstoff liefernde Substanz in einem hydrophilen Kolloid disper-
- 25 giert, nachdem sie in einem organischen Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt, beispielsweise einem Phthalsäurealkylester (wie z.B. Dibutylphthalat, Dioctylphthalat und dgl.), einem Phosphorsäureester (z.B. Diphenylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Dioctylbutylphosphat und dgl.), einem Zitronensäure-
- 30 ester (z.B. Tributylacetylcitrat und dgl.), einem Benzoesäureester (z.B. Octylbenzoat und dgl.), einem Alkylamid (z.B. Diethyl-laurylamid und dgl.), einem aliphatischen Säureester (z.B. Dibutoxyethylsuccinat, Dioctylazelat und dgl.), einem Trimesinsäureester (z.B. Tributyl-
- 35 trimesat und dgl.) und dgl., oder in einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von etwa 30 bis etwa

1 160°C, beispielsweise in einem niederen Alkylacetat,  
wie Ethylacetat, Butylacetat und dgl., Ethylpropionat,  
sec.-Butylalkohol, Methylisobutylketon,  $\beta$ -Ethoxyethyl-  
acetat, Methylcellosolveacetat, Cyclohexanon und dgl.,  
5 aufgelöst worden ist. Die vorstehend beschriebenen orga-  
nischen Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt und  
die organischen Lösungsmittel mit einem niedrigen Siedepunkt  
können auch in Form einer Mischung derselben verwendet  
werden.

10 Außerdem ist es möglich, ein Dispergierverfahren anzuwen-  
den, indem ein Polymeres verwendet wird, wie in der japani-  
schen Patentpublikation 39 853/76 und in der japanischen  
OPI-Patentanmeldung 59 943/76 beschrieben. Darüber hinaus  
15 können verschiedene oberflächenaktive Mittel verwendet  
werden, wenn die einen Farbstoff liefernde Substanz in ei-  
nem hydrophilen Kolloid dispergiert wird. Zu diesem Zweck  
können die in einem anderen Teil der Beschreibung erläu-  
terten oberflächenaktiven Agentien verwendet werden.

20 Die Menge der erfindungsgemäß verwendeten organischen  
Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt beträgt 10 g  
oder weniger, vorzugsweise 5 g oder weniger pro Gramm der  
einen Farbstoff liefernden Substanz.

25 Erfindungsgemäß kann, falls erforderlich, ein Reduktions-  
mittel verwendet werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Reduktionsmittel umfassen  
30 beispielsweise die folgenden Verbindungen:

Hydrochinonverbindungen (z.B. Hydrochinon, 2,5-Dichloro-  
hydrochinon, 2-Chlorohydrochinon und dgl.), Aminophenol-  
verbindungen (z.B. 4-Aminophenol, N-Methylaminophenol,  
35 3-Methyl-4-aminophenol, 3,5-Dibromoaminophenol und dgl.),  
Brenzkatechinverbindungen (z.B. Brenzkatechin, 4-  
Cyclohexylbrenzkatechin, 3-Methoxybrenzkatechin, 4-(N-  
Octadecylamino)brenzkatechin und dgl.), Phenylendiaminver-

1 bindungen (z.B. N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 3-Methyl-N,N-diethyl-p-phenylendiamin, 3-Methoxy-N-ethyl-N-ethoxy-p-phenylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin und dgl.).

5

Es können auch verschiedene Kombinationen von Entwicklerverbindungen, wie in der US-PS 3 039 869 beschrieben, verwendet werden.

10 Erfindungsgemäß wird das Reduktionsmittel in einer Menge von 0,01 bis 20 Mol pro Mol Silber, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Mol pro Mol Silber zugegeben.

15 Erfindungsgemäß können verschiedene einen Farbstoff freisetzende Aktivatoren verwendet werden. Bei diesen einen Farbstoff freisetzenden Aktivatoren der Erfindung handelt es sich um Verbindungen, die basisch sind und die Entwicklung beschleunigen können, oder um sogenannte nukleophile Verbindungen. Insbesondere werden Basen oder Basenvorläufer verwendet.

20 Obgleich erfindungsgemäße Basenvorläufer als einen Farbstoff freisetzender Aktivator verwendet werden können, können auch andere Basen oder Basenvorläufer eingearbeitet werden. Der einen Farbstoff freisetzende Aktivator kann in das lichtempfindliche Material oder in ein Farbstofffixiermaterial eingearbeitet werden. Für den Fall, daß der einen Farbstoff freisetzende Aktivator in das lichtempfindliche Material eingearbeitet wird, ist es von Vorteil, einen Basenvorläufer zu verwenden.

25 Obgleich erfindungsgemäße Basenvorläufer als einen Farbstoff freisetzender Aktivator verwendet werden können, können auch andere Basen oder Basenvorläufer eingearbeitet werden. Der einen Farbstoff freisetzende Aktivator kann in das lichtempfindliche Material oder in ein Farbstofffixiermaterial eingearbeitet werden. Für den Fall, daß der einen Farbstoff freisetzende Aktivator in das lichtempfindliche Material eingearbeitet wird, ist es von Vorteil, einen Basenvorläufer zu verwenden.

30 Erfindungsgemäß können verschiedene Entwicklungsabstoppagentien verwendet werden, um immer ein konstantes Bild unabhängig von irgendwelchen Änderungen der Behandlungs- bzw. Entwicklungstemperatur und Behandlungs- bzw. Entwicklungszeit bei der Wärmeentwicklung zu erhalten.

1 Diese Entwicklungsabstopppagentien sind Verbindungen,  
die in der Lage sind, eine Base zu neutralisieren, oder  
die in der Lage sind, mit einer Base zu reagieren,  
um die Basizität in der Schicht unmittelbar nach Ver-  
5 vollständigung der geeigneten Entwicklung herabzusetzen.  
Konkret werden Säurevorläufer, die beim Erhitzen eine  
Säure freisetzen, oder Verbindungen, die durch Umset-  
zung mit einer beim Erhitzen gleichzeitig vorhandenen  
Base die Basizität herabsetzen, als Entwicklungsabstopp-  
10 agens verwendet. So umfassen beispielsweise die Aus-  
führungsformen des Säurevorläufers Oximester, wie in den  
japanischen Patentanmeldungen 216 928/83 und 48 305/84  
beschrieben, und Verbindungen, die als Folge einer  
Lossen-Umlagerung eine Säure freisetzen, wie in der ja-  
15 panischen Patentanmeldung 85 834/84 beschrieben. Die  
Verbindungen, die mit einer Base beim Erhitzen reagie-  
ren, sind in der japanischen Patentanmeldung 85836/84  
beschrieben.

20 Wenn Basenvorläufer verwendet werden, wird der beste  
Effekt eines Entwicklungsabstopppungsagens erzielt.  
In diesem Falle beträgt das Molverhältnis von Basenvor-  
läufer zu Säurevorläufer 1:20 bis 20:1, vorzugsweise  
1:5 bis 5:1.

25 Das Bindemittel, das erfindungsgemäß verwendet werden  
kann, kann allein oder in Form einer Kombination verwen-  
det werden. Ein hydrophiles Bindemittel kann als er-  
findungsgemäßes Bindemittel verwendet werden. Das typi-  
30 sche hydrophile Bindemittel ist ein transparentes oder  
durchscheinendes hydrophiles Bindemittel, wobei zu  
Beispielen dafür gehören eine natürliche Substanz, wie  
z.B. Protein, wie Gelatine, ein Gelatinederivat und  
dgl., ein Polysaccharid, wie z.B. Stärke, Gummiaara-  
35 bicum, ein Cellulosederivat und dgl., und ein syntheti-  
sches Polymeres, wie z.B. eine wasserlösliche Polyvinyl-  
verbindung, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon,

BAD ORIGINAL

- 1 Acrylamidpolymer und dgl. Ein weiteres Beispiel der  
synthetischen Polymerverbindung ist eine dispergier-  
te Vinylverbindung in einer Latexform, die zur Erhöhung  
der Dimensionsbeständigkeit eines photographischen  
5 Materials verwendet wird.

- Außerdem kann erfindungsgemäß eine Verbindung verwendet  
werden, welche die Entwicklung aktiviert und gleichzeitig  
das Bild stabilisiert. Insbesondere ist es bevorzugt,  
10 Isothiuroniumverbindungen zu verwenden, wie z.B. 2-  
Hydroxyethylisothiuroniumtrichloroacetat, wie in der  
US-PS 3 301 678 beschrieben, Bisisothiuroniumverbindungen,  
wie z.B. 1,8-(3,6-Dioxaoctan)-bis(isothiuroniumtrichloro-  
acetat) und dgl., wie in der US-PS 3 669 670 beschrieben,  
15 Thiolverbindungen, wie in der DE-OS 21 62 714 beschrieben,  
Thiazoliumverbindungen, wie z.B. 2-Amino-2-thiazolium-  
trichloroacetat, 2-Amino-5-bromoethyl-2-thiazoliumtrichloro-  
acetat und dgl., wie in der US-PS 4 012 260 beschrieben,  
Verbindungen mit  $\alpha$ -Sulfonylacetat als einem Säureteil,  
20 wie z.B. Bis-(2-amino-2-thiazolium)methylenbis(sulfonyl-  
acetat), 2-Amino-2-thiazoliumphenylsulfonylacetat und  
dgl., wie in der US-PS 4 060 420 beschrieben, und  
Verbindungen mit 2-Carboxycarboxamid als einem Säureteil,  
wie in der US-PS 4 088 496 beschrieben.

- 25 Außerdem ist es auch bevorzugt, Azolthioäther und eine  
blockierte Azolinthion-Verbindung, wie in der BE-PS  
768 071 beschrieben, eine 4-Aryl-1-carbamyl-2-tetrazolin-  
5-thion-Verbindung, wie in der US-PS 3 893 859 beschrie-  
ben, und Verbindungen zu verwenden, wie sie in den US-  
30 PS 3 839 041, 3 844 788 und 3 877 940 beschrieben sind.

- Das erfindungsgemäße lichtempfindliche Material kann, wenn  
die Gelegenheit dies erfordert, ein Tönungsmittel enthal-  
ten. Wirksame Tönungsmittel sind 1,2,4-Triazole, 1H-Tetra-  
35 triazole, Thiouracile, 1,3,4-Thiadiazole und ähnliche  
Verbindungen. Zu Beispielen für bevorzugte Tönungsmit-  
tel gehören 5-Amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol, 3-Mercap-  
to-1,2,4-triazol, Bis(dimethylcarbamyl)disulfid,



- 1 6-Methylthiouracil, 1-Phenyl-2-tetrazolin-5-thion und dgl.  
Besonders wirksame Tönungsmittel sind Verbindungen, die  
den Bildern eine schwarze Farbtönung verleihen können.
- 5 Der Gehalt eines solchen Tönungsmittels, wie es vorste-  
hend beschrieben worden ist, liegt, obgleich er von der  
Art des verwendeten wärmeentwickelbaren lichtempfindli-  
chen Materials, den Behandlungs- bzw. Entwicklungsbedin-  
10 gen, den gewünschten Bildern und verschiedenen ande-  
ren Faktoren abhängt, im allgemeinen innerhalb des Berei-  
ches von etwa 0,001 bis etwa 0,1 Mol pro Mol Silber in  
dem lichtempfindlichen Material.

Die obengenannten verschiedenen Komponenten, die ein  
15 wärmeentwickelbares lichtempfindliches Material aufbauen,  
können gewünschtenfalls in beliebigen Positionen ange-  
ordnet sein. So können beispielsweise eine oder mehr der  
Komponenten gewünschtenfalls in eine oder mehr der Auf-  
bauschichten eines lichtempfindlichen Materials eingear-  
20 beitet sein. In einigen Fällen ist es erwünscht, daß  
spezielle Anteile des Reduktionsmittels, des Bildstabili-  
sators und/oder anderer Zusätze in einer Schutzschicht  
verteilt sind. Als Folge der Verteilung auf die vorste-  
hend beschriebene Weise kann die Wanderung der Zusätze  
25 zwischen den Aufbauschichten eines wärmeentwickelbaren  
lichtempfindlichen Materials herabgesetzt werden. Deshalb  
ist eine solche Verteilung der Zusätze in einigen Fällen  
von Vorteil.

- 30 Die erfindungsgemäßen wärmeentwickelbaren lichtempfindli-  
chen Materialien sind wirksam sowohl zur Erzeugung von  
negativen als auch von positiven Bildern. Das negative  
oder positive Bild kann hergestellt werden in Abhängig-  
keit hauptsächlich vom Typ des lichtempfindlichen Silber-  
35 halogenids. So können beispielsweise zur Herstellung von  
direktpositiven Bildern Silberhalogenidemulsionen vom  
Innenbildtyp, wie sie in den US-PS 2 592 250, 3 206 313,

- 1 durch Benetzen der Bildempfangsschicht mit dem Übertragungshilfsmittel.

5 Wenn das Farbstoffübertragungshilfsmittel in das lichtempfindliche Material oder in das Farbstofffixiermaterial eingearbeitet wird, ist es nicht erforderlich, das Übertragungshilfsmittel von außen zuzuführen. In diesem Falle kann das vorstehend beschriebene Farbstoffübertragungshilfsmittel in Form von Kristallisationswasser  
10 oder in Form von Mikrokapseln oder in Form eines Vorläufers, der bei einer hohen Temperatur ein Lösungsmittel freisetzt, in das Material eingearbeitet werden.

15 Ein besonders bevorzugtes Verfahren ist ein Verfahren, bei dem ein hydrophiles thermisches Lösungsmittel, das bei Umgebungstemperatur fest ist und bei einer hohen Temperatur schmilzt, in das lichtempfindliche Material oder in das Farbstofffixiermaterial eingearbeitet wird. Das hydrophile thermische Lösungsmittel kann entweder in das lichtempfindliche Material oder in das Farbstofffixiermaterial  
20 oder in beide eingearbeitet werden. Obgleich das Lösungsmittel in irgendeine beliebige Schicht aus der Gruppe Emulsionsschicht, Zwischenschicht; Schutzschicht und Farbstofffixierschicht eingearbeitet werden kann, ist es  
25 bevorzugt, es in die Farbstofffixierschicht und/oder die daran angrenzenden Schichten einzuarbeiten.

30 Zu Beispielen für das hydrophile thermische Lösungsmittel gehören Harnstoffe, Pyridine, Amide, Sulfonamide, Imide, Alkohole, Oxime und andere heterocyclische Verbindungen.

35 Andere Verbindungen, die in dem erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Material verwendet werden können, sind beispielsweise Sulfamidderivate, kationische Verbindungen, die eine Pyridiniumgruppe enthalten, oberflächenaktive Agentien mit Polyethylenoxiddketten, Antihalations- und

1 Kunststoffmaterial verwendet werden. Außerdem kann ein  
Papier, das mit einem Polymeren, wie z.B. Polyethylen und  
dgl., beschichtet ist, verwendet werden. Vorzugsweise  
werden die in den US-PS 3 634 089 und 3 725 070 beschrie-  
5 benen Polyester verwendet.

In dem lichtempfindlichen photographischen Material und  
in dem Farbstofffixiermaterial gemäß der vorliegenden  
Erfindung können die photographische Emulsionsschicht und  
10 die anderen Bindemittelschichten anorganische oder orga-  
nische Härter enthalten. Es können verwendet werden  
Chromsalze (Chromalaun, Chromacetat und dgl.), Aldehyde  
(Formaldehyd, Glyoxal, Glutaraldehyd und dgl.), N-Methy-  
lolverbindungen (Dimethylolharnstoff, Methyloldimethyl-  
15 hydantoin und dgl.), Dioxanderivate (2,3-Dihydroxydioxan  
und dgl.), aktive Vinylverbindungen (1,3,5-Triacryloyl-  
hexahydro-s-triazin, 1,3-Vinylsulfonyl-2-propanol und  
dgl.), aktive Halogenverbindungen (2,4-Dichloro-6-hydroxy-  
s-triazin und dgl.), Mucohalogensäuren (Mucochlorsäure,  
20 Mucophenoxychlorsäure und dgl.) und dgl., die allein oder  
in Form einer Kombination verwendet werden können.

Die Übertragung von Farbstoffen von der lichtempfindlichen  
Schicht auf die Farbstofffixierschicht kann unter Verwen-  
25 dung eines Farbstoffübertragungshilfsmittels erfolgen.

Die Farbstoffübertragungshilfsmittel, die zweckmäßig in  
einem Verfahren verwendet werden, bei dem sie von außen  
zugeführt werden, umfassen beispielsweise Wasser und eine  
30 wäßrige Lösung, die Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder  
ein anorganisches Alkalimetallsalz enthält. Außerdem  
können ein Lösungsmittel mit einem niedrigen Siedepunkt,  
wie z.B. Methanol, N,N-Dimethylformamid, Aceton, Diiso-  
butylketon und dgl., und eine Mischung aus einem solchen  
35 Lösungsmittel mit einem niedrigen Siedepunkt und Wasser  
oder einer wäßrigen alkalischen Lösung verwendet werden.  
Das Farbstoffübertragungshilfsmittel kann verwendet werden

BAD ORIGINAL

1 3 367 778 und 3 447 927 beschrieben sind, oder Mischungen von Silberhalogenidemulsionen vom Oberflächentyp mit Silberhalogenidemulsionen vom Innenbildtyp, wie in der US-PS 2 996 382 beschrieben, verwendet werden.

5 Erfindungsgemäß können verschiedene Arten der Belichtung angewendet werden. Latente Bilder werden erhalten durch bildmäßige Belichtung mittels Strahlung einschließlich sichtbarer Strahlung. Im allgemeinen können Lichtquellen, wie sie für konventionelle Farbkopien verwendet werden, 10 angewendet werden, und zu Beispielen dafür gehören Sonnenlicht, eine Blitzlichtlampe, Markierungslicht, Wolframlampen, Quecksilberlampen, Halogenlampen, wie z.B. Jodlampen, Xenonlampen, Laserlichtquellen, CRT- 15 Lichtquellen, Plasmalichtquellen, Fluoreszenzröhren (Leuchtstoffröhren) und Licht emittierende Dioden und dgl.

Erfindungsgemäß kann nach der Belichtung des wärmeent- 20 wickelbaren farbphotographischen Materials das resultierende latente Bild durch Erhitzen des gesamten Materials auf eine geeignete erhöhte Temperatur entwickelt werden.

Als Heizeinrichtungen kann eine einfache Heizplatte, 25 ein Bügeleisen, eine Heizwalze, ein Wärmegenerator, in dem Kohlenstoff oder Titanweiß und dgl. verwendet wird, oder eine analoge Einrichtung verwendet werden.

Ein Träger, wie er in dem lichtempfindlichen Material 30 und, falls gewünscht, in dem Farbstofffixiermaterial gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist ein solcher, der die Behandlungs- bzw. Entwicklungstemperatur aushält. Als üblicher Träger können nicht nur Glas, Papier, Metall oder Analoga davon, sondern auch ein Acetylcellulosefilm, 35 ein Celluloseesterfilm, ein Polyvinylacetalfilm, ein Polystyrolfilm, ein Polycarbonatfilm, ein Polyethylen- terephthalatfilm und ein damit verwandter Film oder ein

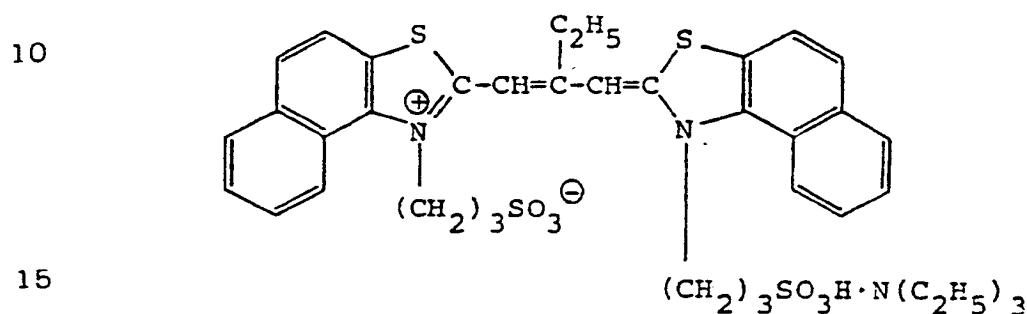
- 1 Antibestrahlungsfarbstoffe, Härter, Beizmittel und dgl.,  
insbesondere solche, wie sie in den US-PS 4 500 626,  
4 478 927, 4 463 079 und in der japanischen Patentanmel-  
dung 28 928/83 (entsprechend der US-Patentanmeldung  
5 Nr. 582 655, eingereicht am 23. Febr. 1984) und in der  
US-PS 4 503 137 beschrieben sind. Verfahren zur Belichtung  
und dgl., wie sie in den obengenannten Patentschriften  
beschrieben sind, können erfindungsgemäß ebenfalls ange-  
wendet werden.
- 10 Erfindungsgemäß kann ein Bild mit einer hohen Dichte in-  
nerhalb eines kurzen Zeitraums erhalten werden, da  
die durch die Formel (I) oder (II) dargestellte Verbin-  
dung als Basenvorläufer in das wärmeentwickelbare licht-  
empfindliche Material eingearbeitet wird. Außerdem weist  
15 das wärmeentwickelbare lichtempfindliche Material nur  
eine geringe Änderung der photographischen Eigenschaf-  
ten mit dem Ablauf der Zeit auf und besitzt eine extrem  
gute Haltbarkeit bzw. Lagerbeständigkeit.
- 20 Die vorliegende Erfindung wird unter Bezugnahme auf die  
folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf  
beschränkt zu sein. Alle darin angegebenen Verhältnisse,  
Prozentsätze und dgl. sind, wenn nichts anderes angege-  
ben ist, auf das Gewicht bezogen.
- 25

#### Beispiel 1

- Verfahren zur Herstellung einer Silberjodidbromidemulsion
- 40 g Gelatine und 26 g Kaliumbromid (KBr) wurden in 3000  
ml Wasser gelöst und die Lösung wurde unter Rühren bei  
30 50°C gehalten. Eine Lösung von 34 g Silbernitrat, gelöst  
in 200 ml Wasser, und 200 ml einer Lösung von 0,02 g  
des nachstehend beschriebenen Farbstoffes I, gelöst in  
300 ml Methanol, wurden gleichzeitig zu der oben herge-  
stellten Lösung über einen Zeitraum von 10 min zugegeben.  
35 Dann wurde eine Lösung von 3,3 g Kaliumjodid (KJ),  
gelöst in 100 ml Wasser, über einen Zeitraum von 2 min

- 1 zugegeben. Die so hergestellte Silberjodidbromidemulsion  
wurde in ihrem pH-Wert eingestellt und ausgefällt und die  
überschüssigen Salze wurden entfernt. Dann wurde sie auf  
pH 6,0 eingestellt, wobei man 400 g einer Silberjodid-  
5 bromidemulsion erhielt.

### Farbstoff I



- Verfahren zur Herstellung einer Dispersion des Kupplers  
20 in Gelatine  
Eine Mischung von 5 g 2-Dodecylcarbamoyl-1-naphthol,  
0,5 g Natrium-2-ethylhexylsulfosuccinat, 2,5 g Tri-  
kresylphosphat (TCP) und 30 ml Ethylacetat wurde gelöst.  
Diese Lösung wurde mit 100 g einer 10 fügen wäßrigen  
25 Gelatinelösung unter Rühren gemischt und die Mischung  
wurde mittels eines Homogenisators 10 min lang bei  
10 000 UpM dispergiert.

- Eine Beschichtungslösung mit der nachstehend angegebenen  
30 Zusammensetzung wurde in Form einer Schicht auf einen  
Polyethylenterephthalatträger in einer Naßschichtdicke  
von 60 µm aufgebracht und getrocknet, wobei man ein  
lichtempfindliches Material erhielt.

- |   |  |        |
|---|--|--------|
| 1 | a) Silberjodidbromidemulsion   | 10 g   |
|   | b) Dispersion des Kupplers in Gelatine                                     | 3,5 g  |
|   | c) Basenvorläufer (1) gemäß der vor-<br>liegenden Erfindung                | 0,30 g |
| 5 | d) Gelatine (10 %ige wäßrige Lösung)                                       | 5 g    |
|   | e) Lösung von 0,2 g 2,6-Dichloro-<br>p-aminophenol, gelöst in 17 ml Wasser |        |

Das auf diese Weise erhaltene lichtempfindliche Material wurde unter Verwendung einer Wolframlampe 5 s lang mit 2000 Lux bildmäßig belichtet und dann 20 s lang auf einem Heizblock, der auf 150°C erhitzt worden war, gleichförmig erhitzt, wobei man ein negatives blaugrünes Farbbild erhielt.

Die Dichte des blaugrünen Farbbildes wurde unter Verwendung eines Macbeth-Transmissionsdensitometers (TD-504) gemessen. Die minimale Dichte ( $D_{\min}$ ) betrug 0,20 und die maximale Dichte ( $D_{\max}$ ) betrug 2,01.

Aus diesem Ergebnis ist zu ersehen, daß die erfindungsgemäße Verbindung eine hohe Dichte ergibt.

## Beispiel 2

Es wurden die gleiche Silberjodidbromidemulsion wie in Beispiel 1 und die nachstehend beschriebene Dispersion einer einen Farbstoff liefernden Substanz verwendet.

## Verfahren zur Herstellung einer Dispersion der einen Farbstoff liefernden Substanz

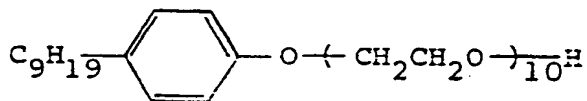
Eine Mischung von 5 g der vorstehend beschriebenen, einen Farbstoff liefernden Substanz CI-2, 0,5 g Natrium-2-ethylhexyl-sulfosuccinat als oberflächenaktives Agens, 5 g Trikresylphosphat (TCP) und 30 ml Ethylacetat wurde durch Erhitzen auf etwa 60°C gelöst zur Herstellung einer Lösung. Diese Lösung wurde mit 100 g einer 10 %igen wäßrigen Gelatinelösung unter Rühren gemischt und die

- 1 Mischung wurde mittels eines Homogenisators 10 min lang bei 10 000 UpM dispergiert.

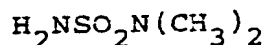
- Ein Verfahren zur Herstellung einer lichtempfindlichen Beschichtungslösung wird nachstehend beschrieben.

#### Komponenten

- a) lichtempfindliche Silberjodidbromid-emulsion (die gleiche wie in Beispiel 1) 25 g
- 10 b) Dispersion der einen Farbstoff liefernden Substanz CI-2 33 g
- c) 5 vol.-%ige wäßrige Lösung einer Verbindung der Formel 10 ml



- 15 d) 10 %ige wäßrige Lösung einer Verbindung der Formel 4 ml



- 20 e) Basenvorläufer (1) gemäß der vorliegenden Erfindung 3,1 g
- f) Wasser 20 ml

- Die obigen Komponenten (a) bis (f) wurden miteinander gemischt und durch Erhitzen gelöst und die Mischung wurde in Form einer Schicht auf einen Polyethylen-terephthalatfilm in einer Naßschichtdicke von 30 µm aufgebracht und getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene lichtempfindliche Material wird nachstehend als Probe A bezeichnet.

- 30 Das so erhaltene lichtempfindliche Material wurde 10 s lang unter Verwendung einer Wolframlampe mit 2000 Lux bildmäßig belichtet und dann 20 s lang auf einem Heizblock, der auf 150°C erhitzt worden war, gleichförmig erhitzt.
- 35

Zum Vergleich wurden Proben B, C und D analog zu dem



1 für die Probe A beschriebenen Verfahren hergestellt,  
wobei diesmal jedoch 1,8 g Guanidintrichloroacetat,  
2,1 g Guanidinphenylsulfonylacetat und 2,2 g Guanidin-  
3-sulfamoyl-phenylsulfonylacetat anstelle des erfin-  
5 dungsgemäßen Basenvorläufers (1) als Komponente (e)  
verwendet wurden.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Bildempfangsmaterials  
mit einer Bildempfangsschicht wird nachstehend beschrie-  
10 ben.

10 g Poly(Methylacrylat-co-N,N,N-trimethyl-N-vinylbenzyl-  
ammoniumchlorid) (Molverhältnis Methylacrylat zu Vinylben-  
zylammoniumchlorid 1:1) wurden in 200 ml Wasser gelöst  
15 und dann mit 100 g einer 10 %igen wäßrigen Lösung von  
mit Kalk behandelter Gelatine gleichmäßig gemischt.  
Die resultierende Mischung wurde in einer Naßschicht-  
dicke von 90 µm in Form einer Schicht auf einen Papier-  
träger, der mit Polyethylen mit darin dispergiertem  
20 Titandioxid laminiert war, gleichmäßig aufgetragen.  
Das auf diese Weise hergestellte Material wurde getrock-  
net und dann als Bildempfangsmaterial verwendet.

Das vorstehend beschriebene Bildempfangsmaterial wurde in  
25 Wasser eingetaucht und dann auf jedes der oben erhitzten  
lichtempfindlichen Materialien, d.h. die Proben A, B, C  
und D in der Weise gelegt, daß ihre Überzugsschichten  
in Kontakt miteinander standen.

30 Nach 6 s langem Erhitzen auf einem Heizblock, der bei  
80°C gehalten wurde, wurde das Bildempfangsmaterial  
von dem lichtempfindlichen Material getrennt, wobei man  
ein negatives purpurrotes Farbbild in dem Bildempfangs-  
material erhielt.

35 Die maximale Dichte ( $D_{\max}$ ) und die minimale Dichte ( $D_{\min}$ )  
des negativen Farbbildes wurden unter Verwendung eines

1 Macbeth-Reflexionssensitometers (RD-519) gemessen.

Außerdem wurden die Proben A, B, C und D 2 Tage lang bei 60°C gelagert und dann dem gleichen Verfahren wie vorstehend beschrieben unterworfen, wobei man negative purpurrote Farbbilder erhielt. Die maximale Dichte ( $D'_{\max}$ ) und die minimale Dichte ( $D'_{\min}$ ) dieser Bilder wurden auf die gleiche Weise wie vorstehend beschrieben gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I angegeben.

Tabelle I

Probe Nr.	$D_{\max}$	$D_{\min}$	$D'_{\max}$	$D'_{\min}$
15 A (erfindungsgemäß)	1,99	0,21	2,01	0,28
B (Vergleich)	2,14	0,58	Schleier im gesamten Bereich	
C (Vergleich)	1,28	0,16	1,33	0,20
D (Vergleich)	1,45	0,15	1,49	0,27

20 Aus den Ergebnissen der Tabelle I geht hervor, daß der erfindungsgemäße Basenvorläufer sowohl eine hohe maximale Dichte als auch eine niedrige minimale Dichte ergibt und eine gute Haltbarkeit bzw. Lagerbeständigkeit aufweist.

25 Beispiel 3

Es wurden die gleichen Verfahren wie in Beispiel 2 wiederholt, wobei diesmal jedoch die in der folgenden Tabelle II angegebenen erfindungsgemäßen Basenvorläufer verwendet wurden. Die erzielten Ergebnisse sind in der Tabelle II angegeben.

35

BAD ORIGINAL

1

Tabelle II

<u>Probe Nr.</u>	<u>Basenvorläufer</u>	<u>zugegebene Menge (g)</u>	<u>D<sub>max</sub></u>	<u>D<sub>min</sub></u>	<u>D'<sub>max</sub></u>	<u>D'<sub>min</sub></u>
E	(3)	3.2	2.18	0.22	2.25	0.26
F	(4)	3.4	2.25	0.26	2.20	0.29
G	(13)	3.3	2.09	0.20	2.08	0.27
H	(26)	3.4	2.20	0.21	2.24	0.29

10

15 Aus den Ergebnissen der Tabelle II geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Basenvorläufer sowohl eine hohe maximale Dichte als auch eine niedrige minimale Dichte ergeben und eine gute Haltbarkeit bzw. Lagerbeständigkeit aufweisen.

Beispiel 4

20 Dieses Beispiel erläutert die Verwendung eines organischen Silbersalz-Oxidationsmittels.

Verfahren zur Herstellung einer Silberbenzotriazolemulsion

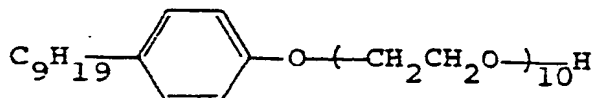
25 28 g Gelatine und 13,2 g Benzotriazol wurden in 3000 ml Wasser gelöst und die Lösung wurde unter Rühren bei 40°C gehalten. Eine Lösung von 17 g Silbernitrat, gelöst in 100 ml Wasser, wurde zu der oben hergestellten Lösung über einen Zeitraum von 2 min zugegeben. Die so hergestellte Silberbenzotriazolemulsion wurde in ihrem pH-

30 Wert eingestellt und ausgefällt und die überschüssigen Salze wurden entfernt. Dann wurde sie auf pH 6,0 eingestellt, wobei man 400 g einer Silberbenzotriazolemulsion erhielt.

35 Unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Silberbenzotriazolemulsion wurde das folgende lichtempfindliche Material hergestellt:

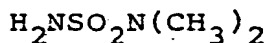
1 Komponenten

- a) Silberjodidbromidemulsion 20 g  
(die gleiche wie in Beispiel 1)  
b) Silberbenzotriazolemulsion 10 g  
5 c) Dispersion einer einen Farbstoff liefernden Substanz (die gleiche wie in Beispiel 2) 33 g  
d) 5 %ige wäßrige Lösung einer Verbindung der Formel 10 ml



10

- e) 10 %ige wäßrige Lösung einer Verbindung der Formel 4 ml



- 15 f) Basenvorläufer (1) gemäß der vorliegenden Erfindung 3,3 g  
g) Dispersion eines Säurevorläufers in Gelatine, wie nachstehend angegeben 8 ml  
h) Wasser 12 ml

20 Die Dispersion des Säurevorläufers in Gelatine, die oben unter (g) angegeben ist, wurde wie folgt hergestellt:

10 g der nachstehend angegebenen Verbindung wurden zu 100 g einer 1 %igen wäßrigen Lösung von Gelatine zugegeben und die Mischung wurde in einer 100 g Glasperlen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von etwa 0,6 mm enthaltenden Mühle 10 min lang gemahlen. Die Glasperlen wurden durch Filtrieren abgetrennt und man erhielt eine Dispersion des Säurevorläufers in Gelatine.

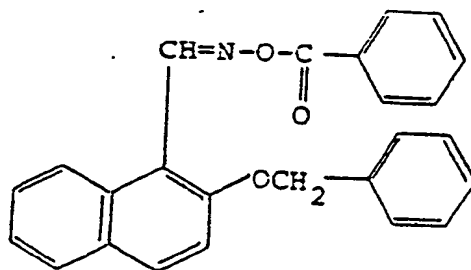
30

35

BAD ORIGINAL

1 Säurevorläufer

5



10

Die obigen Komponenten (a) bis (h) wurden miteinander gemischt, wobei das gleiche Verfahren wie in Beispiel 2 angewendet wurde, so daß man ein lichtempfindliches Material erhielt, und dann wurde das lichtempfindliche

15 Material auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 angegeben behandelt bzw. entwickelt und bewertet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III angegeben.

Tabelle III

20

	Probe	maximale Dichte	minimale Dichte
	A' enthaltend den Basenvorläufer (1) (erfindungsgemäß)	2,11	0,21
25	B' enthaltend Guanidintrichloracetat (Vergleich)	2,33	0,61
	C' enthaltend Guanidinphenylsulfonylacetat (Vergleich)	1,47	0,19

30

Aus den Ergebnissen der Tabelle III ist zu ersehen, daß der erfindungsgemäße Basenvorläufer sowohl eine hohe maximale Dichte als auch eine niedrige minimale Dichte ergibt.

35

Außerdem wurden die Proben A', B' und C' 2 Tage lang bei 60°C gelagert und dann dem gleichen Verfahren wie vorstehend beschrieben unterworfen. Die minimalen Dichten und die maximalen Dichten der Proben A' und C' betrugen

- 1 0,28 und 2,14 bzw. 0,20 und 1,52. Die Probe B' wies in dem gesamten Bereich einen Schleier auf. Aus diesen Ergebnissen ist zu ersehen, daß die erfindungsgemäße Probe eine gute Haltbarkeit bzw. Lagerbeständigkeit aufweist.

5

Beispiel 5

Verfahren zur Herstellung einer Silberbenzotriazolemulsion, die lichtempfindliches Silberbromid enthält

- 10 10 g Gelatine und 6,5 g Benzotriazol wurden in 1000 ml Wasser gelöst und die Lösung wurde unter Rühren bei 50°C gehalten. Eine Lösung von 8,5 g Silbernitrat, gelöst in 100 ml Wasser, wurde zu der oben hergestellten Lösung über einen Zeitraum von 2 min zugegeben. Dann wurde eine
- 15 Lösung von 1,2 g Kaliumbromid, gelöst in 50 ml Wasser, über einen Zeitraum von 2 min zugegeben. Die so hergestellte Emulsion wurde in ihrem pH-Wert eingestellt und ausgefällt und die überschüssigen Salze wurden entfernt. Dann wurde sie auf pH 6,0 eingestellt, wobei man 200 g
- 20 einer Silberbenzotriazolemulsion erhielt, die Silberbromid enthielt.

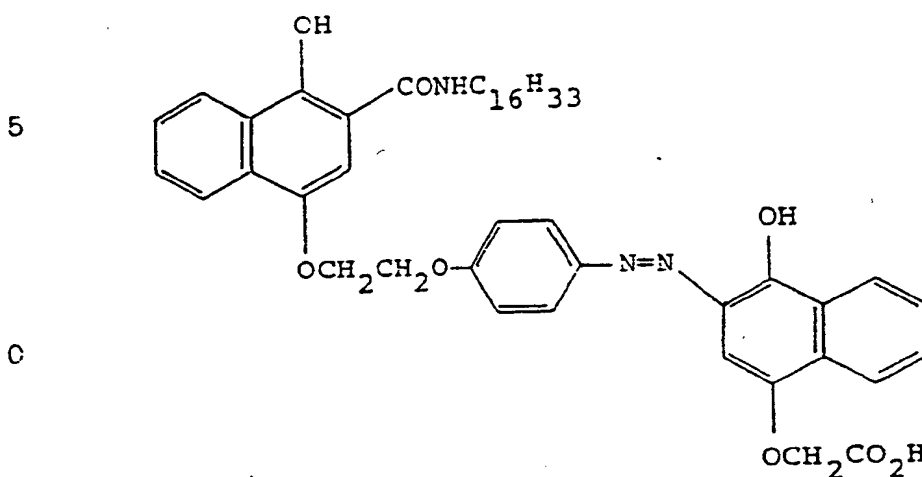
Verfahren zur Herstellung einer Dispersion der einen Farbstoff liefernden Substanz CI-16 in Gelatine

- 25 Eine Mischung von 10 g der einen Farbstoff liefernden Substanz CI-16, wie nachstehend angegeben, 0,5 g Natrium-2-ethylhexylsulfosuccinat als oberflächenaktives Agens, 4 g Trikresylphosphat (TCP) und 20 ml Cyclohexanon wurde unter Erhitzen auf etwa 60°C gelöst zur Herstellung einer
- 30 einheitlichen Lösung. Diese Lösung wurde mit 100 g einer 10%igen wäßrigen Lösung von mit Kalk behandelter Gelatine unter Rühren gemischt und die Mischung wurde mittels eines Homogenisators 10 min lang bei 10 000 UpM dispergiert.

35

BAD ORIGINAL

1 Einen Farbstoff liefernde Substanz CI-16



15 Ein Verfahren zur Herstellung eines lichtempfindlichen Materials wird nachstehend beschrieben.

- |    |  |        |
|----|--|--------|
|    | a) Silberbenzotriazolemulsion, enthaltend lichtempfindliches Silberbromid        | 10 g   |
| 20 | b) Dispersion der einen Farbstoff liefernden Substanz                            | 3,5 g  |
|    | c) Basenvorläufer (1) gemäß der vorliegenden Erfindung                           | 0,32 g |
|    | d) Gelatine (10 %ige wässrige Lösung)  | 5 g    |
| 25 | e) Lösung, enthaltend 200 mg 2,6-Dichloro-4-aminophenol, gelöst in 4 ml Methanol |        |

30 Die obigen Komponenten (a) bis (e) wurden miteinander gemischt und unter Erhitzen gelöst und die Mischung wurde in Form einer Schicht auf einen Polyethylenterephthalatfilm mit einer Dicke von 180 µm in einer Naßschichtdicke von 30 µm aufgetragen und getrocknet.

35 Das so hergestellte lichtempfindliche Material wurde 10 s lang unter Verwendung einer Wolframlampe mit 2000 Lux bildmäßig belichtet und dann 20 s lang auf einem Heizblock, der auf 150°C erhitzt worden war, gleichmäßig erhitzt.

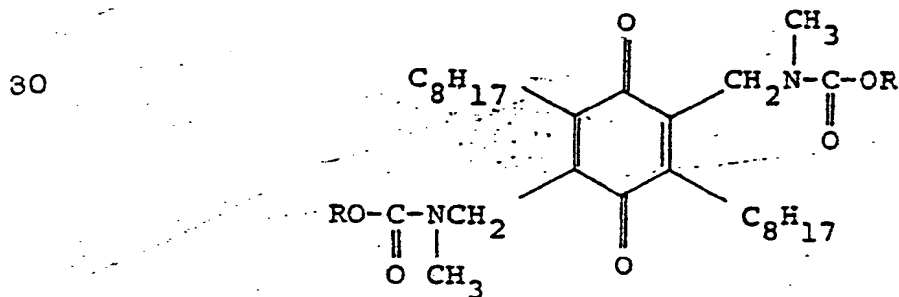
1 Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 2 wurde durchge-  
führt unter Verwendung des in Beispiel 2 beschriebenen  
Bildempfangsmaterials und in dem Bildempfangsmaterial  
erhielt man ein negatives purpurrotes Farbbild.

5 Die Dichte des negativen Bildes wurde mittels eines  
Macbeth-Reflexionsdensitometers (RD-519) gemessen.  
Die maximale Dichte betrug 2,05 und die minimale Dichte  
10 betrug 0,21. Diese Ergebnisse zeigen, daß die erfin-  
dungsgemäße Verbindung ausgezeichnete Effekt aufweist.

#### Beispiel 6

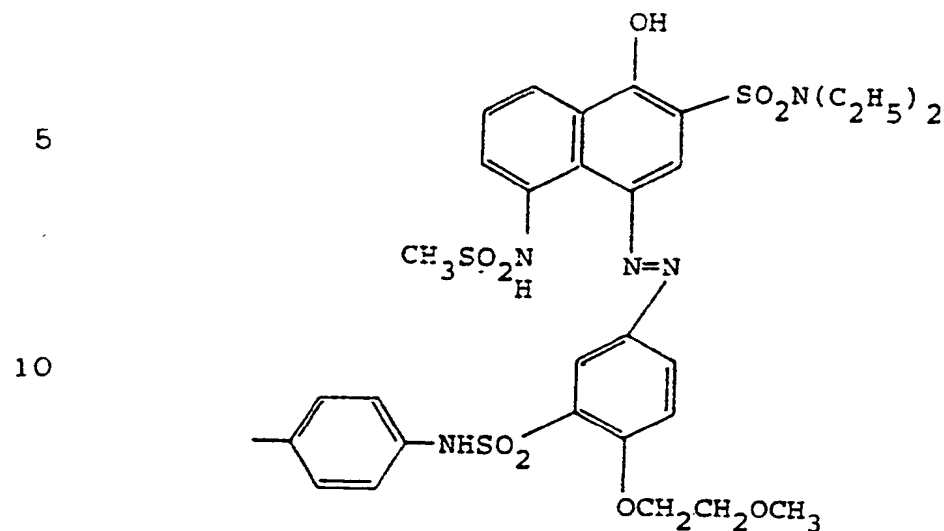
Verfahren zur Herstellung einer Dispersion der einen  
15 Farbstoff liefernden Substanz CI-17 in Gelatine  
Eine Mischung von 5 g der nachstehend angegebenen,  
einen Farbstoff liefernden Substanz CI-17, 4 g einer  
Elektronen abgebenden Substanz, wie nachstehend ange-  
geben, 0,5 g Natrium-2-ethylhexylsulfosuccinat; 10 g  
20 Trikresylphosphat (TCP) und 20 ml Cyclohexanon wurde  
unter Erhitzen auf etwa 60°C gelöst zur Herstellung  
einer Lösung. Diese Lösung wurde mit 100 g einer 10 %igen  
wäßrigen Gelatinelösung unter Rühren gemischt und die  
Mischung wurde mittels eines Homogenisators 10 min  
25 lang bei 10 000 UpM dispergiert.

#### Einen Farbstoff liefernde Substanz CI-17



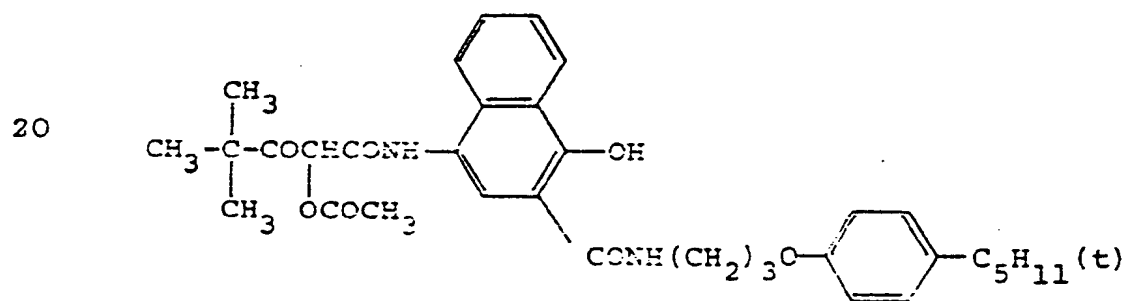


1 worin R eine Gruppe der folgenden Formel darstellt



15

Elektronen abgebende Substanz



Ein Verfahren zur Herstellung eines lichtempfindlichen Materials wird nachstehend beschrieben.

30

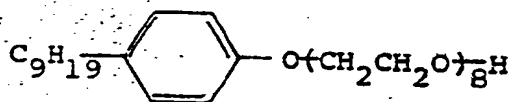
35

BAD ORIGINAL

1 Komponenten

- a) Silberbenzotriazolemulsion, enthaltend  
lichtempfindliches Silberbromid  
(die gleiche wie in Beispiel 5) 10 g
- 5 b) Dispersion der einen Farbstoff liefernden  
Substanz (wie vorstehend angegeben) 3,5 g
- c) Basenvorläufer (1) gemäß der vorliegenden  
Erfindung 0,41 g
- d) 5 %ige wäßrige Lösung einer Verbindung  
der Formel

10



15 Die obigen Komponenten (a) bis (d) und 4 ml Wasser wurden  
miteinander gemischt und unter Erhitzen gelöst und die  
Mischung wurde in einer Naßschichtdicke von 30 µm auf  
einen Polyethylenterephthalatfilm in Form einer Schicht  
aufgetragen und getrocknet, wobei man ein lichtempfind-  
liches Material erhielt.

20

Das so hergestellte lichtempfindliche Material wurde 10 s  
lang unter Verwendung einer Wolframlampe mit 2000 Lux  
bildmäßig belichtet und dann 40 s lang auf einem Heiz-  
block, der auf 140°C erhitzt worden war, einheitlich  
25 erhitzt.

Das gleiche Bildempfangsmaterial wie in Beispiel 2 be-  
schrieben wurde in Wasser eingetaucht und dann auf das  
oben erhitzte lichtempfindliche Material in der Weise  
30 gelegt, daß ihre Überzugsschichten in Kontakt mitein-  
ander kamen.

In dem Bildempfangsmaterial wurde ein positives purpur-  
rotes Farbbild erhalten. Die Dichte des positiven  
35 Bildes wurde mittels eines Macbeth-Reflexionsdensito-  
meters (RD-519) gemessen. Die maximale Dichte und die

1 minimale Dichte gegenüber grünem Licht betrug 2,08 bzw.  
0,28.

5 Diese Ergebnisse zeigen die Wirksamkeit der erfindungsge-  
mäßten Basenvorläufer.

Die Erfindung wurde zwar vorstehend unter Bezugnahme auf  
spezifische bevorzugte Ausführungsformen näher erläutert,  
es ist jedoch für den Fachmann selbstverständlich, daß  
10 sie darauf keineswegs beschränkt ist, sondern daß diese  
in vielfacher Hinsicht abgeändert und modifiziert  
werden können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorlie-  
genden Erfindung verlassen wird.

15

-----

20

25

30

35

BAD ORIGINAL

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**